

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali

Ciclo XXVIII

Settore Concorsuale di Afferenza: 09/D1

Settore Scientifico Disciplinare: ING-IND/22 (SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI)

**SVILUPPO DI PROCESSO ED OTTIMIZZAZIONE DI NANOSOSPENSIONI DI
ALLUMINA COMMERCIALI PER LA REALIZZAZIONE DI COMPONENTI
CERAMICI PER APPLICAZIONI DENTALI**

Presentata da: Dott. Antonio Arena

Coordinatore Dottorato

Prof. Ing. Luca Vittuari

Relatore

Prof.ssa Maria Chiara Bignozzi

Correlatori

Dott.ssa Francesca Prete

Dott.ssa Elisa Rambaldi

Esame finale anno 2017

A Luca ed Elisabetta

La scienza è ricerca della verità. Ma la verità non è verità certa.
(Karl Popper)

Indice	Pagina
Abstract	1
Riassunto	2
Obiettivi della tesi	5
 1. Materiali ceramici per applicazioni in campo dentale	
1.1 Breve storia delle ceramiche in campo dentale	6
1.2 Classificazione delle ceramiche dentali	8
1.3 Applicazioni cliniche	22
1.4 Biocompatibilità dei materiali ceramici e dei metalli	23
 2. L'allumina	
2.1 Definizione e formule cristalline	27
2.2 Tecniche di produzione	28
2.3 Proprietà	30
2.4 Applicazioni in campo dentale e prodotti commerciali	35
2.5 Vantaggi e limiti	37
 3. Proprietà dei nanomateriali	
3.1 Introduzione ai materiali nanostrutturati	44
3.2 Metodi di produzione delle nanopolveri	47
3.3 Materiali ceramici policristallini nanostrutturati in campo dentale	52
3.4 Caratteristiche della zirconia nanostrutturata	53
3.5 Caratteristiche dei compositi nanostrutturati	56
 4 Proprietà delle sospensioni ceramiche	
4.1 Pressupposti del lavoro: perchè utilizzare nanosospensioni	60
4.2 Stabilità delle sospensioni ceramiche	61
4.3 Reologia delle sospensioni ceramiche	66
 5. Processo di produzione	
5.1 Metodi di formatura dei materiali ceramici	75
5.2 Essiccazione dei provini ceramici allo stato verde	85
5.3 Sinterizzazione dei materiali ceramici avanzati nanostrutturati	88
5.4 Proprietà meccaniche importanti in campo odontoiatrico: durezza	93

e tenacità alla frattura

Pagina

6. Caratterizzazione delle sospensioni di partenza

6.1 Caratterizzazione delle nanopolveri di γ -Al ₂ O ₃ : SEM, XRD	95
6.2 Calcinazione delle nanopolveri di γ -Al ₂ O ₃	96
6.3 Analisi TG-DTA delle nanopolveri di γ -Al ₂ O ₃	102
6.4 Caratterizzazione delle nanopolveri di α -allumina: SEM, XRD	105
6.5 Analisi chimica delle nanopolveri	107
6.6 Distribuzione granulometrica delle polveri	109
6.7 Stabilità delle sospensioni di partenza	113

7. Formatura e sinterizzazione

7.1 Additivi testati sulle sospensioni: disperdenti, leganti, plasticizzanti e dopanti.	115
7.2 Concentrazione delle sospensioni tal quali	128
7.3 Studio reologico delle nanosospensioni di Al ₂ O ₃	129
7.4 Formatura	148
7.5 Caratterizzazione dei provini allo stato verde	153
7.6 Sinterizzazione	163
7.7 Caratterizzazione del prodotto finito	176

8. Conclusioni	195
-----------------------	-----

Ringraziamenti

Bibliografia

Abstract

The aim of this PhD research is to manufacture nanostructured Al_2O_3 components, suitable to be used for dentistry applications, using cost effective and simple processing techniques as Slip Casting (SC) and Pressure Slip Casting (PSC). Commercial nano-suspensions containing $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and aluminum hydroxides were used. The mineralogical composition of the starting nano-suspensions was characterized by XRD analysis. Shape, degree of agglomeration and size of nano-suspension particles were analyzed by scanning electron microscope (SEM). The effect of the addition of five different dispersants, tested in different concentrations, was examined. The dispersants used were: Triammonium citrate (TAC), Dolapix CE64, L-Ascorbic Acid, Dispex A4040 and D-Fructose. The following concentrations of dispersants were tested: 0.3-0.5-1.0-1.5-3.0-6.0 wt%. All the nano-suspensions obtained in this way were subjected to rheological analysis to evaluate viscosities and flow curves. Three parameters were considered to identify the best concentration for each dispersant and the best dispersant: rheological behavior of nano-suspension, density of samples at green state and their microstructure. The highest theoretical density in the green state, equal to 56.5%, was achieved with Dispex A4040 at 3wt% with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-suspension. Therefore, the research activity has been focused on this dispersant. In a second phase, the research activity was focused on the use of binders and plasticizers. For this purpose, PVA at 0.5wt% as binder and PEG 400 at 1, 3, 6wt% as plasticizer were tested. The addition of the binder and the plasticizer has significantly reduced the densities of samples at green state. Samples were sintered between 1450 and 1600°C. In the best samples theoretical densities reached 96%. These results are consistent with those obtained in previous studies with other more expensive forming methods. Hardness and fracture toughness of the sintered material were slightly higher than those of products for dentistry currently on the market.

Riassunto

La presente ricerca di Dottorato riguarda la realizzazione di componenti ceramici nanostrutturati a base di allumina per un possibile utilizzo in campo odontoiatrico. Per raggiungere tale obiettivo la ricerca è stata concentrata sullo sviluppo di processo e sull'ottimizzazione di nanosospensioni di allumina commerciali.

Nel corso della ricerca di Dottorato, sono stati testati diversi lotti di nano-sospensioni commerciali a base di γ e di α -allumina con una concentrazione variabile tra il 24 ed il 30% in peso. Tutte le sospensioni testate presentavano nanoparticelle con un $d(50)$ pari a 50nm.

Le tecniche di formatura utilizzate sono state lo *Slip Casting* (SC) ed il *Pressure Slip Casting* (PSC): rispettivamente colaggio tradizionale e colaggio in pressione. Tale scelta è stata fatta con l'intenzione di cercare di contenere al massimo i costi di produzione. La tecnica del PSC, poco utilizzata nel campo dei materiali ceramici avanzati, ma soprattutto in quello dei nanomateriali, è stata testata con l'obiettivo di ridurre alcuni dei limiti dello slip casting: i lunghi tempi del ciclo produttivo ed i ridotti spessori dei prodotti realizzati. Le polveri di partenza, ricavate dalle sospensioni, sono state caratterizzate con analisi diffrattometrica, TG-DTA e SEM. Nel caso delle sospensioni a base di γ -allumina sono state eseguite anche prove di calcinazione delle polveri a diverse temperature e con diversi tempi, per individuare le temperature di transizione delle fasi cristalline. Le misurazioni dei potenziali Zeta (ζ) delle sospensioni tal quali hanno evidenziato una maggiore stabilità delle sospensioni a base di γ -allumina rispetto a quelle a base di α -allumina.

Una volta completata la caratterizzazione delle sospensioni di partenza, sono stati testati diversi tipi di disperdenti e sono stati valutati gli effetti sul comportamento reologico, sulle densità raggiungibili allo stato verde e sulla micro-struttura. Nel caso della γ -allumina, sono stati testati 4 disperdenti (L-Acido Ascorbico, DispexA4040, DolapixCE64, D-Fruttosio) in 5 diverse concentrazioni (0.5-1.0-1.5-3.0-6.0% in peso).

Il tri-ammonio citrato (TAC) è stato testato in 3 diverse concentrazioni (0.3-0.5-1.0% in peso). Invece, sulle sospensioni di α -allumina, sono stati testati 2 disperdenti (L-Acido Ascorbico e DolapixCE64) in 3 concentrazioni diverse (0.5-1.0-1.5% in peso). Anche il tri-ammonio citrato (TAC) è stato testato in 3 concentrazioni differenti (0.3-0.5-1.0% in peso). Un ulteriore step è stato l'affinamento del protocollo di dispersione per il quale sono stati testati intensità e tempi differenti di ultrasonicazione.

La seconda fase del lavoro di ricerca è stata focalizzata sulle sospensioni a base di γ -allumina, dal momento che avevano permesso di raggiungere le densità in verde più

elevate. Per questo motivo, su tali sospensioni, sono anche stati testati alcuni additivi (legante, plasticizzante e dopante).

La fase di ottimizzazione ha permesso di perfezionare il comportamento delle sospensioni che, in generale, hanno assunto comportamento di tipo dilatante oppure quasi Newtoniano, con una ridotta tempo-dipendenza. Parallelamente, sono state testate diverse modalità di essiccamento controllato dei provini realizzati con l'obiettivo prevenire lo sviluppo di cricche superficiali durante la fase di ritiro del materiale.

Grazie a questa fase di ottimizzazione, è stato possibile produrre provini allo stato verde che, nel caso della sospensione contenente γ -allumina con il Dispex A4040 al 3% in peso, hanno raggiunto una densità massima intorno al 57%. Le densità in verde raggiunte nel presente lavoro risultano più elevate di quelle riportate in alcuni lavori simili presenti in letteratura.

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) dei campioni allo stato verde ha evidenziato, in generale, una buona omogeneità strutturale dei campioni anche se non sono mancati campioni nei quali si poteva riscontrare la presenza di agglomerati e di porosità diffusa.

La fase successiva è stata dedicata allo studio di diversi cicli di sinterizzazione. In questo lavoro di ricerca sono state eseguite solo sinterizzazioni convenzionali in aria, sia in uno step singolo che in due step, con temperature comprese tra i 1450 e i 1600 °C. La scelta di utilizzare una sinterizzazione convenzionale è stata operata per cercare di contenere al massimo i costi di produzione.

I campioni sinterizzati che erano stati realizzati utilizzando la sospensione di γ -allumina, hanno raggiunto una densità teorica intorno al 96%, in linea con quella riportata in altri studi presenti in letteratura. I campioni realizzati impiegando le sospensioni di α -allumina hanno invece raggiunto il 91%. Tale differenza è legata al fatto che i campioni allo stato verde realizzati con l' α -allumina partivano da densità più basse a causa della minore stabilità di questa sospensione rispetto alla γ -allumina. L'incompleta sinterizzazione dei provini ottenuti con la γ -allumina è probabilmente attribuibile alla difficoltà di chiudere le grandi porosità intergranulari dovute alla struttura micro-vermicolare che si viene a formare durante le fasi intermedie del processo di sinterizzazione e che caratterizza le allumine di transizione. Invece, nel caso delle sospensioni a base di α -allumina, il mancato raggiungimento di densità più elevate nei provini sinterizzati, potrebbe essere imputabile alle basse densità raggiunte allo stato verde e pertanto alla necessità di dover rimuovere porosità molto grandi durante la sinterizzazione. L'utilizzo di tecniche di sinterizzazione più performanti, come la sinterizzazione a microonde, avrebbe probabilmente potuto migliorare le densità teoriche e ridurre la dimensione dei grani nel prodotto finito.

La caratterizzazione meccanica ha comunque evidenziato un aumento della durezza e tenacità a frattura dei materiali ottenuti rispetto a quelli attualmente in commercio.

A livello microstrutturale non è stato possibile trovare una correlazione tra la tecnica di formatura (PSC o SC) e la forma dei grani. Il PSC ha comunque confermato, anche con le nano-sospensioni di allumina, la capacità di realizzare campioni dotati di spessori più elevati in tempi più brevi. I campioni sinterizzati, che erano stati realizzati con la tecnica dello *slip casting*, hanno evidenziato la granulometria più fine, seppure fuori dal range nanometrico.

La fase di ottimizzazione delle sospensioni, che ha previsto il confronto di diversi disperdenti, ci ha permesso di creare una possibile matrice per l'industria ceramica da impiegare per la produzione di componenti ceramiche nanostrutturate da realizzare per SC oppure per PSC.

L'SC ed il PSC possono rappresentare una possibile alternativa al Cold Isostatic Pressing ed all'Hot Isostatic Pressing per la produzione di componenti ceramiche nanostrutturate per applicazioni dentali, anche se ulteriori affinamenti del processo produttivo sono necessari.

Obiettivi della tesi

I materiali ceramici nanostrutturati, alla luce delle migliorate proprietà meccaniche, ottiche e di biocompatibilità, rivestono un ruolo chiave nel campo dei biomateriali.

In campo dentale sono stati recentemente introdotti sul mercato materiali ceramici compositi nanostrutturati con risultati clinici e di laboratorio molto promettenti.

Il mercato delle nanotecnologie in campo biomedicale è in continua espansione e raggiungerà quasi i 30 miliardi dollari nel 2020. Inoltre, nei prossimi 25 anni, è previsto un aumento esponenziale dell'utilizzo bio-ceramici soprattutto a causa di un ulteriore aumento dell'aspettativa di vita media.

Putroppo i materiali ceramici nano strutturati presentano ancora costi elevati legati alle peculiarità del processo produttivo e, per tale motivo, sarebbe auspicabile valutare tecniche di produzione alternative in grado contenerli.

L'esponenziale aumento dell'area superficiale delle nano-polveri (in particolare di quelle con $d_{50} < 50\text{nm}$) determina un'elevata tendenza all'aggregazione delle particelle, rendendo il processo produttivo molto complesso.

L'obiettivo della ricerca di questo dottorato è quello di progettare e sviluppare componenti ceramici nanostrutturati per applicazioni dentali a base di allumina migliorando le proprietà dei materiali attualmente disponibili in commercio mediante l'ottimizzazione dei parametri di processo (scelta delle materie prime, tecniche di formatura, trattamenti termici).

Per raggiungere tale obiettivo, la ricerca è stata focalizzata sull'utilizzo di tecniche di formatura poco costose come lo *slip casting* (SC) ed il *pressure slip casting* (PSC), che solitamente non vengono applicate al campo dei materiali ceramici avanzati per applicazioni biomedicali.

L'allumina è stata scelta in quanto rappresenta uno dei materiali ceramici avanzati più diffusi e più studiati per il campo biomedicale, in virtù di un'eccellente resistenza all'usura e di un'ottima biocompatibilità. L'ottimizzazione dei parametri di processo dovrebbe permettere di ottenere una riduzione dei costi produttivi senza pregiudicare l'affidabilità, la durabilità e le proprietà meccaniche del materiale.

La bassa tenacità alla frattura dei restauri dentali prodotti con l'allumina attualmente in commercio, rappresenta la principale limitazione alla diffusione di questo materiale in campo odontoiatrico. Pertanto il miglioramento di questa proprietà meccanica rappresenta uno degli obiettivi della seguente ricerca.

1. Materiali ceramici per applicazioni in campo dentale

1.1 Breve storia delle ceramiche in campo dentale

L'impiego di ceramiche in campo odontoiatrico risale al periodo dei Maya e delle civiltà azteche con il ritrovamento di intarsi su denti naturali opportunamente preparati per scopi estetici ed ornamentali. Primordiali riabilitazioni protesiche risalgono all'epoca Etrusca (Fig. 1).

I primi impieghi di materiali ceramici per la realizzazione di protesi dentali risalgono alla fine del XVIII secolo. Fino a quel momento, le protesi più diffuse erano costruite in avorio di ippopotamo o con denti naturali riutilizzati. La prima ceramica espressamente concepita per l'uso dentale nasce in Francia, nel 1774, dalla collaborazione tra il farmacista Alexis Duchateau ed il manifatturiere di stoviglie Nicolas Dubois de Chémant.¹

Le sperimentazioni continuarono fino al 1788, quando Luigi XVI concesse a Duchateau un brevetto sulla fabbricazione dei denti artificiali utilizzando una ceramica a basso punto di fusione. Un ulteriore affinamento della tecnica di produzione dei denti in ceramica venne operato da Giuseppeangelo Fonzi nel 1808. Fonzi riuscì a realizzare singoli denti in una porcellana ad alto grado di fusione e a dotarli di una piastrina di platino attraverso la quale era possibile unire i singoli denti a strutture di protesi fisse o mobili.

Successivamente Murphy, in un trattato del 1833, descrisse la tecnica di costruzione di intarsi in porcellana su foglio di platino. Dall'inizio del 1900 si susseguirono numerosi ricercatori che affinarono questa tecnica promuovendo lo sviluppo dei materiali ceramici in ambito odontoiatrico.²

Nel 1887 C.H. Land produsse e brevettò la prima corona a giacca in ceramica feldspatica ad alto punto di fusione utilizzando una matrice di platino.³ Purtroppo questi restauri erano dotati di eccellenti proprietà estetiche ma presentavano un'elevata tendenza alla frattura.

Nel 1900 Brewster introdusse le porcellane a media temperatura di cottura permettendo la realizzazione di intarsi dotati di migliori proprietà meccaniche.

Negli anni sessanta, in seguito all'introduzione del procedimento di fusione a cera persa, si è verificato un forte impulso allo sviluppo della metallo-ceramica che diventa il materiale da restauro maggiormente diffuso.

Un significativo contributo al miglioramento delle proprietà dei materiali ceramici finora esistenti viene ottenuto da McLean e Hughes che nel 1965 introducono le prime ceramiche a matrice vetrosa rinforzate con allumina.⁴



Figura 1: Immagine di una primordiale riabilitazione protesica risalente agli Etruschi (VII sec. a.C.)

Le ceramiche dentali possono essere classificate sulla base di particolari proprietà o caratteristiche come la loro applicazione clinica, il metodo di fabbricazione ed il contenuto cristallino.⁵ A seconda del campo di applicazione, possiamo individuare le seguenti categorie: ceramiche di rivestimento per restauri in metallo-ceramica, ceramiche per restauri integralmente in ceramica, ceramiche per *brackets* ortodontici, ceramiche per impianti dentali e per denti artificiali da protesi.

La specifica ISO 6872:2008 (Fig. 2) riporta la resistenza minima a flessione e la solubilità massima delle ceramiche per protesi fissa in base al loro utilizzo clinico.⁶

Classification of ceramics for fixed prostheses by intended clinical use (ISO 6872:2008).

Class	Recommended clinical indications	Mechanical and chemical properties	
		Flexural strength minimum (mean), MPa	Chemical solubility maximum, $\mu\text{g cm}^{-2}$
1	(a) Esthetic ceramic for coverage of a metal or a ceramic substructure	50	100
	(b) Esthetic-ceramic: single-unit anterior prostheses, veneers, inlays, or onlays		
2	(a) Esthetic-ceramic: adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses	100	100
	(b) Adhesively cemented, substructure ceramic for single-unit anterior or posterior prostheses	100	2000
3	Esthetic-ceramic: non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses	300	100
4	(a) Substructure ceramic for non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses	300	2000
	(b) Substructure ceramic for three-unit prostheses not involving molar restoration		
5	Substructure ceramic for three-unit prostheses involving molar restoration	500	2000
6	Substructure ceramic for prostheses involving four or more units	800	100

Figura 2: Classificazione delle ceramiche in base all'utilizzo clinico riportata nella specifica ISO 6872:2008.

Sulla base del metodo di produzione del restauro possono essere identificate le seguenti classi di materiali ceramici: materiali ottenuti per condensazione di polvere e liquido, per slip-casting, con tecnica della cera persa e pressatura a caldo e materiali ottenuti per fresaggio con tecniche CAD/CAM (computer assisted design/computer assisted manufacturing).⁷ Le tecniche di fresaggio e quelle di pressatura a caldo possono essere impiegate anche in associazione.

Tuttavia la classificazione ancora oggi più utilizzata è quella basata sulla microstruttura del materiale e sul contenuto cristallino.

Questa classificazione distingue due categorie principali di materiali ceramici: materiali ceramici a matrice vetrosa (con e senza riempitivo) e materiali ceramici policristallini (senza matrice vetrosa).

Il contenuto cristallino influenza in modo significativo le proprietà meccaniche ed ottiche del materiale. La traslucenza, uno dei fattori chiave nella realizzazione di restauri dentali in grado di riprodurre l'aspetto di un dente naturale, è fortemente influenzata dallo *scattering*.⁸ In generale un materiale ceramico con un alto contenuto di vetro è caratterizzato da un ridotto *scattering* e da un'elevata traslucenza. Al contrario, le ceramiche policristalline, che determinano un intenso effetto *scattering*, hanno un aspetto opaco.⁹ Per tale motivo la ricerca attuale si sta concentrando sullo sviluppo di materiali ceramici innovativi come i materiali ceramici nanostrutturati ed i materiali ceramici ibridi. Questi materiali presentano caratteristiche peculiari che non permettono di includerli all'interno delle categorie attualmente presenti.

1.2 Classificazione delle ceramiche dentali basata sulla microstruttura

I fattori che possono influenzare la microstruttura di una ceramica dentale sono molteplici ed includono matrice, dimensione dei grani, contenuto cristallino (basso o elevato), porosità (nulla, bassa od elevata), fasi cristalline (singola o multiple) e disposizione dei cristalli (casuale od allineata).

Giordano¹⁰ e Shenoy¹¹ hanno suggerito di classificare le ceramiche dentali, sulla base della loro microstruttura, in 4 categorie di base.

-Categoria 1: Sistemi basati sul vetro (soprattutto silicio)

-Categoria 2: Sistemi basati sul vetro (soprattutto silicio) con riempitivi cristallini.

Queste categorie possono essere divise in tre sottoclassi:

a) Ceramiche vetrose feldspatiche con contenuto di leucite da basso a moderato

b) Vetro-ceramiche ad alto contenuto di leucite (approssimativamente il 50%)

c) Vetro-ceramiche a base di disilicato di Litio

-Categoria 3: Ceramiche policristalline (soprattutto allumina) con riempitivi vetrosi

-Categoria 4: Ceramiche policristalline (allumina e zirconia)

Ciononostante alcuni materiali non possono essere collocati all'interno delle attuali classificazioni a causa della loro innovatività.

Una classificazione alternativa, più recente, suddivide i materiali ceramici per uso odontoiatrico in 6 categorie:

- 1)Materiali ceramici ad alto contenuto di vetro
- 2)Materiali ceramici a basso contenuto di vetro
- 3)Materiali ceramici policristallini senza vetro
- 4)Materiali ceramici vetrosi ibridi
- 5)Materiali ceramici a basso contenuto di vetro ed a riempitivo bimodale
- 6)Materiali ceramici policristallini nano strutturati (che verranno trattati successivamente in un capitolo a parte)

1)Materiali ceramici ad alto contenuto di vetro

Questa classe di materiali ceramici è caratterizzata da un'elevata estetica per la presenza di un elevato contenuto di vetro. La componente principale delle vetro-ceramiche è il diossido di silicio. La maggior parte dei materiali ceramici da rivestimento ricade in questa categoria.¹² Il primo materiale ceramico vetroso ottenibile per fusione (Dicor -Corning Glass Works, Corning, NY) era costituito dal 70% di cristalli di fluormica precipitati in una matrice vetrosa che ammontava al 30%.¹³ Questo materiale era dotato di una durezza Knoop e di un livello di usura molto simile a quello dello smalto dentale.¹⁴ La resistenza a flessione a quattro punti variava tra i 70 ed i 120 MPa.¹⁵

In questa categoria rientrano anche le ceramiche feldspatiche. Questo materiale è costituito da feldspato di potassio, quarzo e caolino. I componenti addizionali, presenti in percentuali variabili, comprendono: ossidi di Sodio, di Potassio, di Calcio, di Alluminio e di Magnesio (importante per il controllo del coefficiente di espansione termica) ed elementi come Zinco, Rame, Stagno, Manganese e Cobalto (come pigmenti).¹⁶

Nel 1991 è stato introdotto il primo materiale feldspatico ceramico per tecnologia CAD/CAM (Computer-Aided Design and Computer-Aided Manufacturing) dotato di una granulometria di 4 μm .¹⁷ In questa classe di materiali, i riempitivi (solitamente cristallini oppure vetri ad alto punto di fusione) sono aggiunti alla matrice vetrosa per migliorare le proprietà meccaniche. I cristalli di leucite costituiscono uno dei materiali di rinforzo più utilizzati. Questi cristalli sono solitamente presenti in una percentuale variabile tra il 40 ed il 55% in peso. La funzione principale di questi cristalli è quella di rallentare o di deflettere la propagazione delle cricche.¹⁸ Inizialmente questi materiali ceramici erano commercializzati come lingotti pressati in stampi ad alta temperatura (Empress Esthetic, Ivoclar Vivadent e Finesse All-Ceramic, Dentsply Prosthetics) (Fig. 3) oppure

sotto forma di sotto forma di un sistema polvere/liquido tradizionale (Fortress, Mirage Dental Systems).¹⁹ Successivamente, con l'introduzione della tecnologia CAD/CAM in campo odontoiatrico, sono stati realizzati appositi blocchetti di materiali ceramici vetrosi rinforzati con cristalli di leucite (ProCAD e IPS Empress CAD, Ivoclar Vivadent) (Fig. 4 e 5). La percentuale di cristalli di rinforzo di questi materiali varia tra il 35 ed il 45% in volume ed il diametro dei cristalli tra 1 e 5 μm .

La resistenza a flessione delle vetro-ceramiche rinforzate con leucite è di circa 160 MPa.²⁰

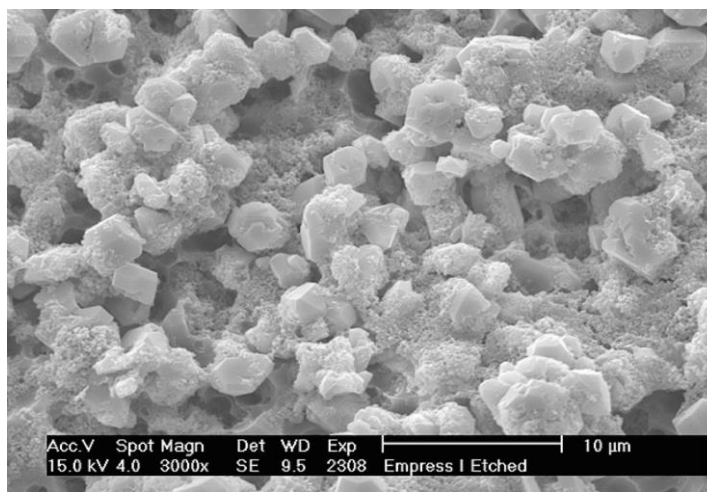


Figura 3: Immagine al SEM di IPS Empress I (Materiale ceramico a base vetrosa rinforzato con Leucite) dopo attacco acido. Tratto da: Giordano R., McLaren E.A "Ceramics Overview: Classification by Microstructure and Processing Methods" 682 Compendium November/December 2010;31:682-68.

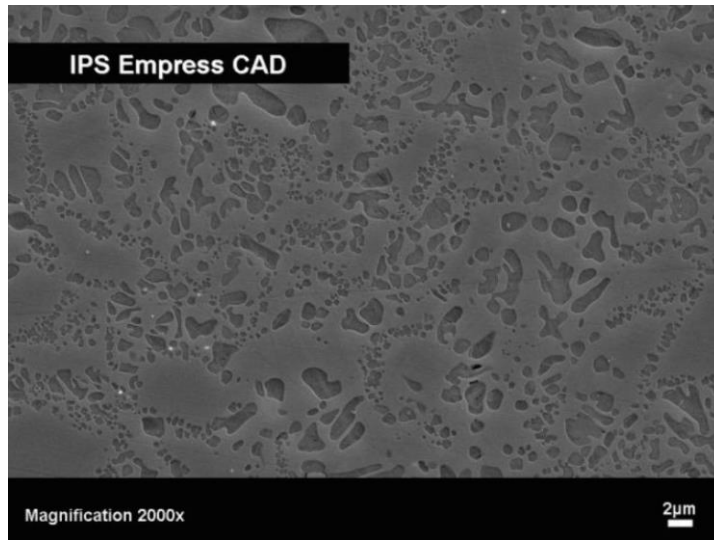


Figura 4: Immagine al SEM di un materiale ceramico a base vetrosa rinforzato con cristalli di Leucite (IPS Empress CAD, Ivoclar Vivadent) dopo attacco acido. Tratto da: Ivoclar, Scientific Documentation.



Figura 5: Blocchetti per sistemi CAD/CAM di IPS Empress CAD. Tratto da: Ivoclar, Scientific Documentation.

2)Materiali ceramici a basso contenuto di vetro.

La necessità di estendere il campo di applicazione dei materiali ceramici a base vetrosa ha spinto la ricerca a sviluppare un materiale ceramico con una fase di rinforzo basata sul sistema $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. Prima del processo di cristallizzazione, la fase di rinforzo che

rappresenta più del 40% in volume del materiale, è costituita da cristalli di metasilicato di Litio con una dimensione variabile tra 0.2 μm to 1.0 μm .²¹

In fase pre-cristallizzata (Fig. 6) il materiale si trova in quello che viene definito "stato blu" (così chiamato per il colore che assume il materiale in questa fase) ed è caratterizzato da una resistenza a flessione di $130 \pm 30 \text{ MPa}$.

Il processo di cristallizzazione comprende due fasi: la nucleazione (che richiede 1 ora di cottura a 645°C) e la crescita dei cristalli (che richiede una temperatura di 850°C). Nel corso del processo di cristallizzazione avviene la transizione di fase da metasilicato di Litio a Disilicato di Litio. La dimensione finale dei grani, al termine del processo di cristallizzazione, è di circa 1.5 μm mentre il contenuto cristallino raggiunge circa il 70% in volume. I materiali ceramici a base di disilicato di Litio possono essere utilizzati sia con la tecnica di pressatura a caldo che per fresaggio con i sistemi CAD/CAM per realizzare restauri sia monolitici che stratificati (e.max Press/e.max CAD, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). L'elevato contenuto di cristalli di rinforzo ha determinato un miglioramento della resistenza a flessione biassiale fino ad oltre 400 MPa ed una tenacità (K_{Ic}) superiore a $2.75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.²²



Figura 6: Blocchetti per sistemi CAD/CAM di IPS e.max CAD. Tratto da: Ivoclar, Scientific Documentation.

Il sistema In-Ceram Alumina (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany) (Fig. 7 e 8), che è stato introdotto nel 1989, consiste di una struttura porosa di allumina ottenuta per slip casting che viene infiltrata con un vetro al Lantanio per ridurre le porosità, migliorare le proprietà meccaniche e ridurre i difetti dai quali si possono sviluppare le cricche.²³ La dimensione media dei grani risulta compresa tra 2 e 5 μm ed il processo

produttivo termina con l'applicazione di una ceramica da rivestimento. La resistenza a flessione del sistema In-Ceram Alumina è di circa 600 MPa.²⁴ Nel 1994 viene introdotto il sistema In-Ceram Spinell (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany) per raggiungere un ulteriore miglioramento della traslucenza delle sottostrutture per restauri in ceramica integrale. Questo sistema contiene sia ossido di Magnesio che ossido di Alluminio (MgAl_2O_4) ed ha una resistenza a flessione di circa 380MPa.²⁵ Un'ulteriore variante di questa categoria di materiali è rappresentata dal sistema In-Ceram Zirconia (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany) che è costituito dal 67% di Al_2O_3 e dal 33% ZrO_2 . La zirconia utilizzata è del tipo parzialmente stabilizzata con ossido di Cerio (12%mol). Questo sistema è stato concepito per coniugare la tenacità della zirconia e la traslucenza dell'allumina. La dimensione dei grani di zirconia è superiore ad 1 μm . In-Ceram Alumina ed In-Ceram Zirconia sono utilizzabili sia con la tecnica dello slip casting che come blocchi pre-sinterizzati. Guazzato²⁶ ha misurato una resistenza alla flessione biassiale pari a 620 MPa per il sistema In-Ceram Zirconia. La tenacità del sistema In-Ceram Alumina varia tra 3.1 and 4.61 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mentre quello del sistema In-Ceram Zirconia è circa 4.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

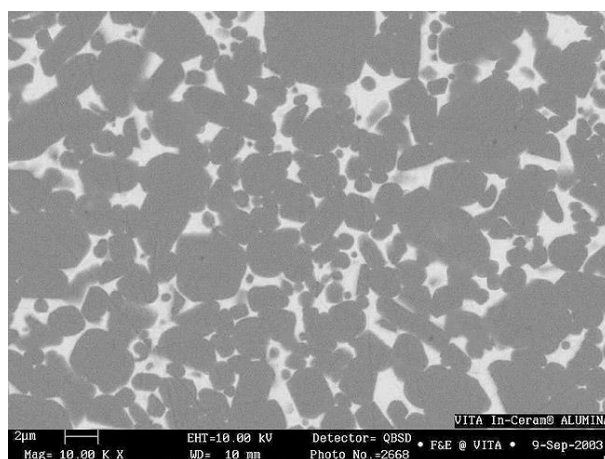


Figura 7: Immagine al SEM di In-Ceram Alumina (Vita). Immagine tratta da catalogo Vita Zahnfabrik.



Figura 8: Blocchetti per sistemi CAD/CAM di In-Ceram (Vita). Immagine tratta da catalogo Vita Zahnfabrik.

3)Materiali ceramici policristallini senza vetro

L'allumina e la zirconia sono materiali ceramici policristallini caratterizzati dall'assenza di una fase vetrosa. Questi materiali vengono utilizzati in campo ortopedico dagli anni '70 per la realizzazione di protesi d'anca.²⁷ Le ceramiche policristalline rappresentano la principale alternativa ai restauri in metallo-ceramica dal momento che sono in grado di resistere a forze masticatorie che, in pazienti affetti da parafunzioni, possono raggiungere i 1000N.²⁸ La loro diffusione in odontoiatria è andata di pari passo con quella dei sistemi CAD/CAM.

La zirconia è un materiale ceramico polimorfo che esiste in tre forme allotropiche: monoclinica, tetragonale e cubica (Fig. 9). Questo materiale è in grado di trasformarsi da una fase cristallina all'altra durante la sinterizzazione. La zirconia pura si trova allo stato monoclinico (m) a temperatura ambiente e questa fase è stabile fino a 1170°C. Al di sopra di questa temperatura si trasforma in fase tetragonale (t). La trasformazione in fase cubica (c) si verifica a 2370°C mentre il punto di fusione si trova a 2680°C.²⁹

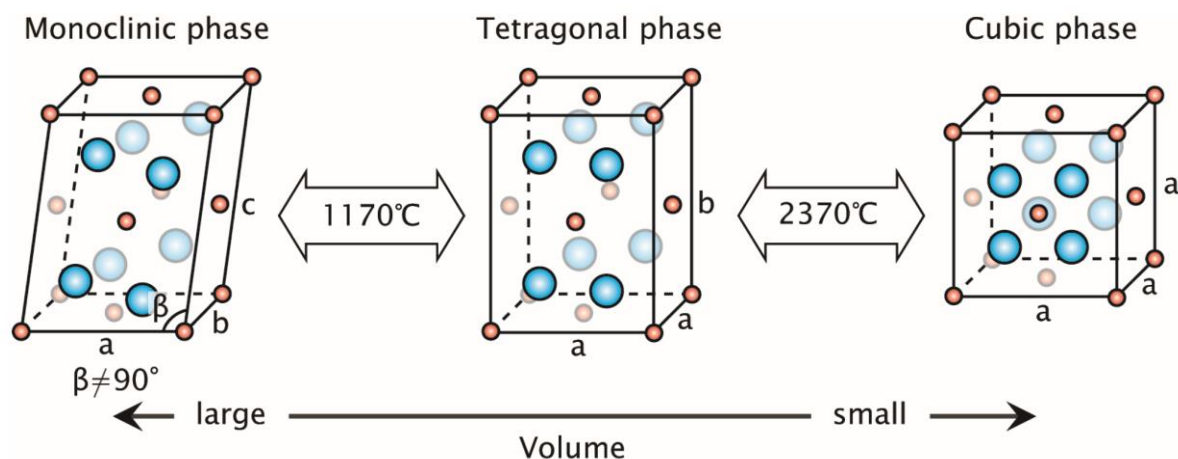


Figura 9: Struttura della Zirconia al variare della temperatura. In rosso sono riportati gli atomi di Zirconio mentre in blu quelli di Ossigeno. Tratto da: Anusavice, K.J. "Mechanical properties of dental material"s. In: Phillips' science of dental materials. K.J. Anusavice, C. Shen and H.R. Rawls editors. St. Louis, MO, USA: Saunders, pp. 48-68.

L'ossido di Magnesio viene aggiunto alla zirconia pura per stabilizzarla e per ottenere un materiale comunemente conosciuto come zirconia parzialmente stabilizzata (Partially Stabilized Zirconia o Mg-PSZ).^{30,31} L'Mg-PSZ è un materiale ceramico bifasico caratterizzato dalla presenza di cristalli in fase tetragonale all'interno di una matrice cubica. La limitata diffusione in campo biomedicale della Mg-PSZ è dovuta a diversi fattori: la maggiore porosità del materiale, una granulometria elevata (fino a 30-40 μm) e la presenza di impurezze.³² Uno dei pochi esempi commerciali di questa tipologia di materiale ceramico è il Denzir-M (Dentronic AB, Skellefte, Sweden). La temperatura di sinterizzazione è compresa tra 1680°C ed i 1800°C.

Un contributo decisivo al miglioramento delle proprietà della zirconia come bioceramico, è stato fornito dai lavori di Rieth³³ e di Gupta.³⁴ Questi Autori proposero l'aggiunta di un 3%mol. di ossido di Ittrio (Y_2O_3) per stabilizzare il materiale in fase tetragonale anche a temperatura ambiente.

La zirconia Y-TZP (dove Y sta per Yttria, T per Tetragonale, Z per Zirconia e P per Policristallina), che viene utilizzata abitualmente in campo odontoiatrico, a temperatura ambiente presenta solo la fase tetragonale.

L' Y-TZP ha una resistenza a flessione che varia tra i 900 ed i 1200 MPa mentre la tenacità (K_{Ic}) è circa 9-10 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.³⁵ L'elevata tenacità della Y-TZP deriva dalla trasformazione di fase (da tetragonale a monoclina) indotta dagli stress meccanici.³⁶ La variazione di fase da tetragonale a monoclina determina un'espansione volumetrica del

4-5%. Tale espansione genera uno stress in compressione che tende a limitare le cricche e a prevenirne la propagazione. Anche il passaggio dalla fase cubica a quella tetragonale è associato ad un'espansione, seppure molto più contenuta (0,5%). Questa proprietà fisica del materiale è conosciuta con il nome di “transformation toughening”.³⁷

La tendenza più o meno spiccata della zirconia ad andare incontro a trasformazione di fase è influenzata in larga parte dalla dimensione dei grani.³⁸ La dimensione finale dei grani di zirconia è estremamente condizionata dalla temperatura e dal tempo di sinterizzazione (Fig. 10). In particolare, l'impiego di temperature di sinterizzazione più elevate determina un progressivo aumento della dimensione dei grani.³⁹

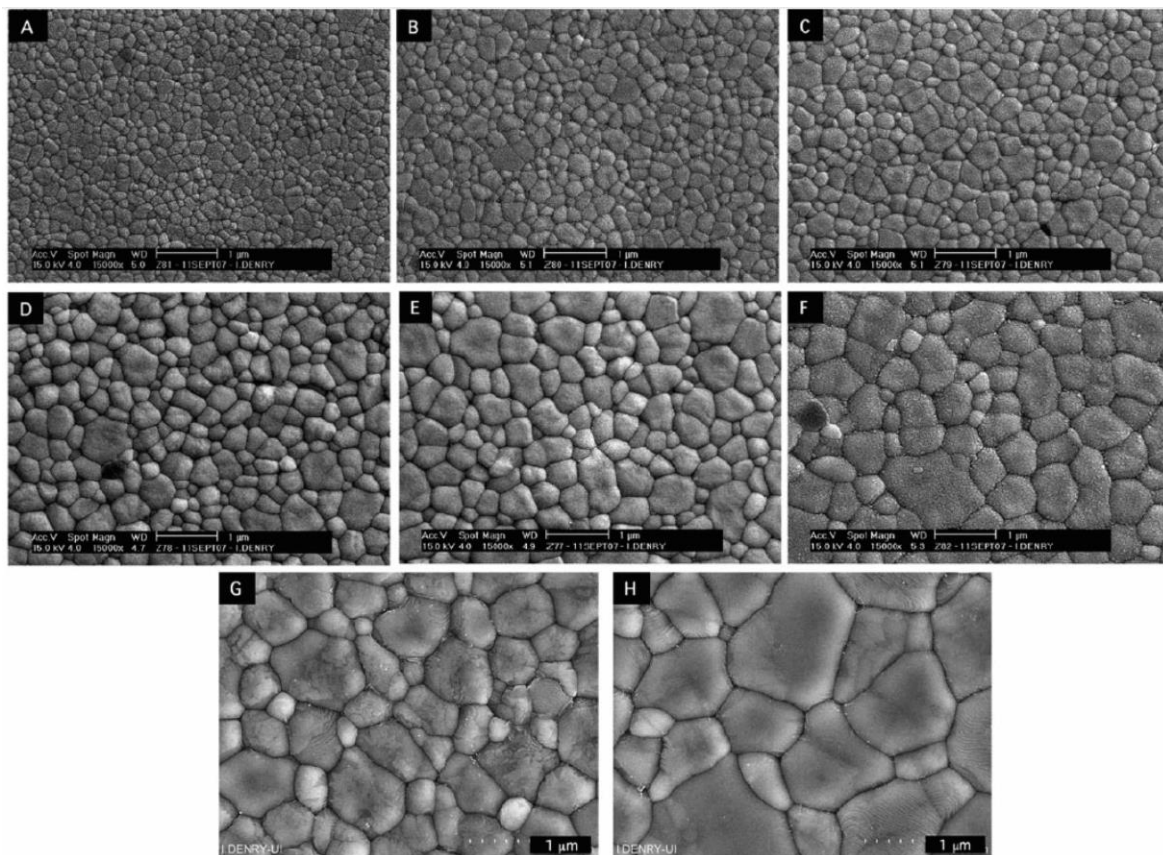


Figura 10 : Effetto della temperatura di sinterizzazione sulla dimensione finale dei grani della zirconia dopo 2 ore. A) 1300°C; (B) 1350°C; (C) 1400°C; (D) 1450°C; (E) 1500°C; (F) 1550°C; (G) 1600°C; e (H) 1650°C. Tratto da: Denry I, Kelly JR. "Emerging ceramic-based materials for dentistry". J Dent Res. 2014 Dec;93(12):1235-42.

I restauri dentali prodotti in Y-TZP possono essere realizzati con tecnologia CAD/CAM utilizzando dei blocchi pre-sinterizzati (Fig. 11) oppure dei blocchi completamente sinterizzati (Fig. 12).



Figura 11: Blocchi di zirconia in fase pre-sinterizzata da utilizzare con sistemi CAD/CAM. Immagine tratta da catalogo Ivoclar Vivadent.

Three types of zirconia products and their milling/grinding technology (Information provided by manufacturers)

Milling at green stage (non-sintered)

Cercon base, Cercon (Degudent, Frankfurt, Germany)
 Lava Frame, Lava (3M ESPE, Seefeld, Germany)
 Hint-ELs Zirkon TPZ-G, DigiDent (Girrbach, Pforzheim, Germany)
 ZirkonZahn, Steger (Steger, Brunneck, Italy)
 Xavex G 100 Zirkon, Etkon (Etkon, Grafelfingen, Germany)

Grinding at pre-sintered stage

In-Ceram YZ Cubes, Cerec InLab (Sirona, Bensheim, Germany)
 ZS-Blanks, Everest (KaVo, Leutkirch, Germany)
 Hint-ELs Zirkon TZP-W, DigiDent (Girrbach, Pforzheim, Germany)
 DC-Shrink, Precident DCS (DCS, Allschwil, Switzerland)
 LAVA All-Ceramic System (3M ESPE, Seefeld, Germany)
 Cercon Smart Ceramics (DeguDent, Hanau, Germany)

Grinding at completely sintered stage

Procera Zirconia (Nobel Biocare, Göteborg, Sweden)
 DC-Zirkon, Precident DCS (DCS, Allschwil, Switzerland)
 Z-Blanks, Everest (KaVo, Leutkirch, Germany)
 Zirkon TM, Pro 50, Cynovad (Cynovad, Montreal, Canada)
 Hint-ELs Zirkon TZP-HIP, DigiDent (Girrbach, Pforzheim, Germany)
 HIP Zirkon, Etkon (Etkon, Grafelfingen, Germany)

Figura 12: Tipologie commerciali di zirconia e la fase (verde, pre-sinterizzata o sinterizzata) nella quale vengono lavorate nei sistemi CAD/CAM. Tratto da: Saridag S., Tak O., Alniacik G. "Basic properties and types of zirconia: An overview" World J Stomatol. 2013; 2(3): 40-47.

Il processo di pre-sinterizzazione è in grado di ridurre la possibilità di trasformazione $t \rightarrow m$ e di limitare la presenza della fase monoclina.

Il fresaggio dei blocchi densamente sinterizzati, invece, può indurre difetti nella microstruttura e ridurre la resistenza del restauro a causa della transizione di fase.⁴⁰

I restauri in zirconia pre-sinterizzata vengono fresati dai sistemi CAD/CAM sovradimensionati (Fig. 13) per compensare la contrazione del materiale in fase di sinterizzazione (variabile tra il 20 ed il 25%).⁴¹

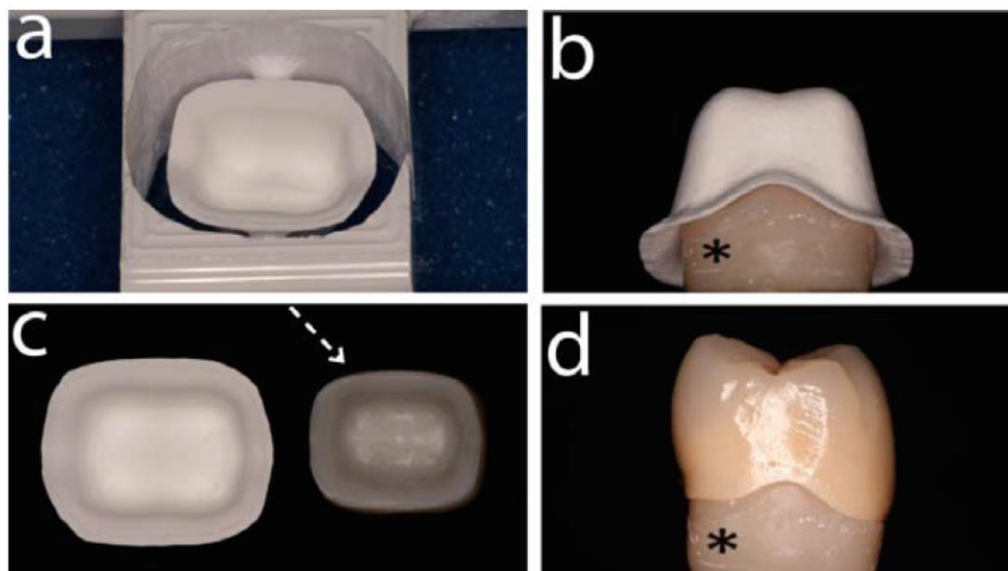
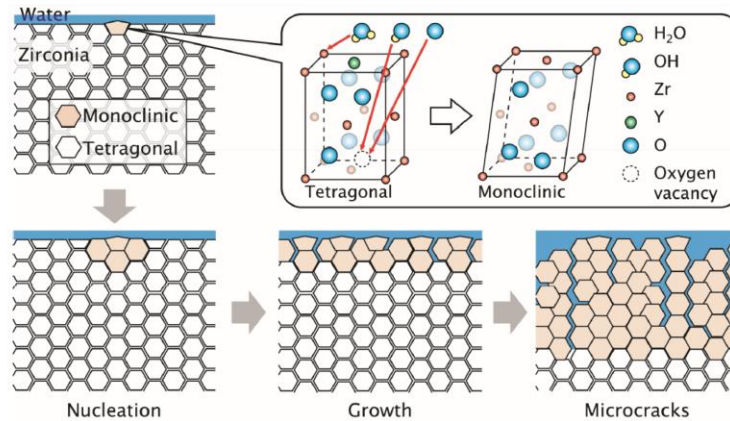


Figura 13 : La sequenza mostra le fasi di realizzazione di una corona in zirconia rivestita da una ceramica vetrosa con CTE compatibile. a)La sottostruttura in zirconia viene realizzata per fresaggio partenedo da un blocco di materiale pre-sinterizzato. b)Il software del fresatore produce una struttura in zirconia sovra-dimensionata per compensare il ritiro del materiale durante il processo di sinterizzazione. Un codice a barre riportato sul blocco di zirconia riporta per quello specifico lotto quale sarà il ritiro del materiale in fase di sinterizzazione. c)Struttura in zirconia al termine della sinterizzazione. d)Restauro completato. La struttura in zirconia risulta precisa sull'elemento dentale. Tratto da: Suttor D et al. "LAVA--the system for all-ceramic ZrO₂ crown and bridge frameworks". Int J Comput Dent. 2001 Jul;4(3):195-206.

Alcuni Autori hanno mostrato come la transizione di fase della zirconia possa essere indotta dall'invecchiamento a bassa temperatura (LTD - Low Thermal Degradation) (Fig. 14) oppure da procedure quali il fresaggio, la rifinitura e la sabbiatura (Fig. 15).



*Figura 14: Meccanismo di progressione dell'LTD (Low temperature degradation). La trasformazione ha inizio quando l'acqua destabilizza la fase tetragonale riempiendo le vacanze dell'ossigeno con OH^- e/o O_2^- . La zona di trasformazione cresce con la penetrazione dell'acqua provocando la formazione di micro-cricche. (Tratto da: Chevalier, J. "What future for zirconia as a biomaterial?" *Biomaterials* 2006;27:535-543. Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V., Clarke, D.R. "The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends". *J Am Ceram Soc* 2009; 92:1901-1920.)*

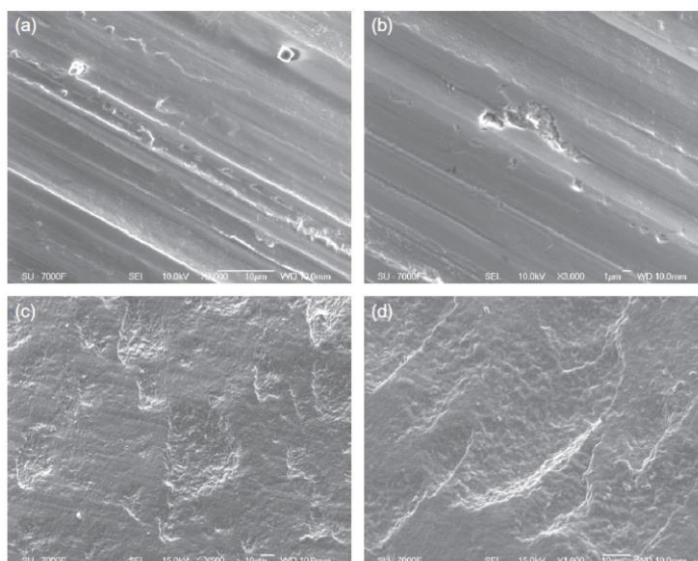


Figura 15: Immagini esemplificative di alcuni tipi di danni indotti durante le fasi di lavorazione della Zirconia dentale: a) Difetto successivo a rifinitura, b) Difetto successivo a lucidatura, c) e d) Difetti successivi al frassaggio. Tratto da: J.Z Shen, T. Kosmac. "Advanced ceramics for dentistry" Elsevier, First edition, 2014 , pagina 98.

Alcuni Autori^{42, 43} hanno mostrato come con l'LTD provochi un considerevole deterioramento delle proprietà meccaniche della zirconia dentale predisponendola al fallimento clinico. Nel corso degli anni sono state suggerite molte possibili spiegazioni sul meccanismo di azione dell'LTD. Tra queste, tre si sono affermate rispetto alle altre. L'analisi al TEM ha permesso di dimostrare che il vapor acqueo reagisce con l'Ittrio contenuto nella zirconia per generare clusters contenenti $\alpha\text{-Y(OH)}_3$. Questo processo sottrae Y_2O_3 ai grani di zirconia tetragonale più superficiali predisponendoli alla trasformazione di fase.⁴⁴ Un'altra teoria accreditata è quella proposta da Yoshimura et al.⁴⁵ secondo la quale l'acqua viene chimicamente assorbita dalla Y-TZP sinterizzata. Gli idrossidi di Ittrio formati sulla superficie agirebbero da siti di concentrazione degli stress. In seguito questi siti sarebbero soggetti ad un ulteriore ingrandimento a causa della migrazione dei gruppi ossidrilici nel reticolo cristallino. I siti di concentrazione degli stress diventerebbero a loro volta dei centri per la nucleazione della fase monoclinica. Altri Autori⁴⁶ hanno riportato come l' O^{2-} formato in seguito alla dissociazione dell'acqua potrebbe determinare il riempimento delle vacanze dell'Ossigeno destabilizzando la fase tetragonale e predisponendo la zirconia all'invecchiamento. Garvie⁴⁷ scoprì già nel 1978 che la fase tetragonale può essere stabilizzata nella zirconia sinterizzata se la dimensione dei grani rimane nel range nanometrico. In tempi più recenti Munoz-Saldana et al.⁴⁸ hanno sottolineato come l'Y-TZP sinterizzata non mostri segni di degrado dopo condizioni estreme di invecchiamento se la dimensione dei grani resta sotto gli $0.36\text{ }\mu\text{m}$. Un risultato simile è stato ottenuto da Hallmann⁴⁹ che ha riscontrato come una granulometria al di sotto degli $0.3\text{ }\mu\text{m}$ possa inibire la transizione di fase in presenza di condizioni in grado di indurre l'LTD. Alcune aziende produttrici di zirconia suggeriscono di contrastare l'effetto dell'invecchiamento a bassa temperatura sottoponendo il materiale ad un nuovo processo termico (cottura di rigenerazione) condotto a 1000°C per 15 minuti.⁵⁰ Tale procedura sembrerebbe in grado di indurre nuovamente la trasformazione di fase della zirconia da monoclinica a tetragonale. Altri Autori⁵¹ hanno suggerito l'applicazione di un trattamento termico eseguito a 650°C per tempi più brevi (1 minuto). Al termine del fresaggio operato dalla macchina CAD/CAM la zirconia viene rivestita con una ceramica vetrosa estetica con CTE (coefficient of thermal expansion) compatibile.

Una delle principali innovazioni degli ultimi anni sono i restauri in zirconia monolitica. Questo materiale presenta diversi vantaggi rispetto alla tradizionale zirconia: una riduzione dei costi di laboratorio, dei chipping ed una minore invasività dei restauri dentali.⁵²

4)Materiali ceramici vetrosi ibridi

Recentemente un nuovo tipo di ceramica ibrida (Vita Enamic, Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany), costituita da una matrice ceramica porosa riempita con un materiale polimerico, è stata immessa sul mercato. Il rationale in base al quale è stata fatta questa scelta è che la tenacità di un materiale ceramico può essere aumentata aggiungendo un polimero organico. La componente ceramica di questo materiale ibrido, che è pari all'86% in peso, è costituita da un network di ossido di alluminio e di ceramica feldspatica finemente strutturata. La componente polimerica organica, che rappresenta invece il 14% in peso, è costituita da UDMA (uretano dimetacrilato) e TEG-DMA (trietilene glicole dimetacrilato). Le proprietà meccaniche risultano intermedie tra quelle dei materiali ceramici vetrosi e quelli delle resine composite.

I valori del modulo di elasticità, della durezza e della tenacità alla frattura (K_{Ic}) riportati sono rispettivamente di 30 GPa, 2.6 GPa e $1.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ mentre la resistenza a flessione è circa 160 MPa.^{53,54} I test di durezza Vickers eseguiti sulle ceramiche ibride hanno mostrato che la componente resinosa è in grado di determinare una deflessione maggiore delle cricche rispetto a quello che accade nei materiali ceramici a base vetrosa.⁵⁵ Questo materiale è stato progettato per essere utilizzato con i sistemi CAD/CAM.

Nel 2011 è stata commercializzata una nano-ceramica resinosa costituita per il 79% in peso da particelle nanostrutturate di silice e zirconia immerse in una matrice resinosa reticolata (Lava Ultimate Restorative, 3M ESPE, Neuss, Germany).⁵⁶ Questo materiale non richiede un processo di cottura ed il produttore riporta una resistenza a flessione di 204 MPa.

5)Materiali ceramici a basso contenuto di vetro ed a riempitivo bimodale

Recentemente è stato immesso sul mercato un nuovo materiale ceramico vetroso con riempitivo bimodale (Vita Suprinity, Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany). La matrice è costituita da silicato di Litio ed il rinforzo da un 10% in peso di zirconia (Fig. 16). La dimensione dei cristalli di silicato di Litio varia tra i 500 nm ed i 700 nm e la loro forma si presenta piatta ed allungata. Questo materiale, dotato di un'elevata traslucenza, una volta fresato con i sistemi CAD/CAM deve essere sottoposto ad una cottura per

ottenere la cristallizzazione del materiale. Prima della cristallizzazione del silicato di Litio il materiale si presenta facile da fresare. La cristallizzazione finale richiede un ciclo termico condotto a 840 °C per 8 minuti.⁵⁷

La tenacità alla frattura (K_{Ic}) è di circa 2 MPa·m^{1/2} e la resistenza alla flessione a tre punti è di 420 MPa.⁵⁸ Secondo il produttore il modulo di elasticità è di circa 70 GPa ed il coefficiente di espansione termica è 12.3 10⁻⁶ K⁻¹. Lo stesso prodotto è commercializzato anche sotto il nome di Celtra dall'azienda Dentsply (Pennsilvania, USA).

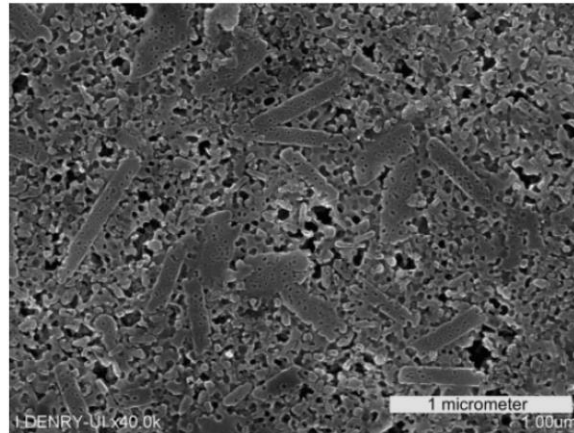


Figura 16: L'immagine al SEM mostra la microstruttura di Suprinity (Vita) dove coesistono i cristalli di silicato di Litio ed i grani di zirconia. Tratto da: Denry I, Kelly JR. "Emerging ceramic-based materials for dentistry". J Dent Res. 2014 Dec;93(12):1235-42.

1.3 Applicazioni cliniche

I materiali ceramici per applicazioni dentali hanno subito nel corso degli anni un continuo affinamento ed attualmente sono in grado di soddisfare la quasi totalità delle applicazioni cliniche. Le attuali indicazioni dei materiali ceramici a base vetrosa e di quelli rinforzati con leucite comprendono faccette,⁵⁹ corone singole anteriori,⁶⁰ inlays e onlays.^{61,62} Fradeani e Redemagni riportano una sopravvivenza ad 11 anni del 98.9% per le corone rinforzate con leucite nei settori anteriori e del 84.4% per le corone nei settori posteriori.⁶³

Le indicazioni dei materiali ceramici vetrosi a base di disilicato di Litio comprendono una vasta gamma di restauri: faccette, faccette occlusali, inlays, onlays, corone singole e protesi fisse di 3 elementi che non si estendano oltre il secondo premolare.⁶⁴ Kern et al.⁶⁵ hanno trovato un survival rate del 87.9% a 10 anni per le protesi fisse di 3 unità in

disilicato di Litio mentre Gehrt et al.⁶⁶ riportano survival rate del 94.8% at 8 years per le corone singole.

Il sistema In-Ceram Alumina è stato il primo sistema ad essere utilizzato per la fabbricazione di sottostrutture per corone singole e protesi fisse anteriori di tre elementi da rivestire con un appropriato materiale ceramico a base vetrosa.⁶⁷

L'allumina viene utilizzata per corone singole (anteriori e posteriori) e per protesi fisse anteriori di 3 elementi.⁶⁸ Per le corone singole realizzate con il sistema In-Ceram Alumina viene riportato un survival rate a 15 anni del 87.7% per i restauri anteriori e del 68.3% per quelli posteriori.⁶⁹ Il sistema In-Ceram Zirconia può essere utilizzato per la realizzazione di sottostrutture per corone singole e per protesi fisse di 3 elementi anteriori e posteriori.⁷⁰ L'attuale indicazione all'utilizzo del sistema In-Ceram Spinell è la realizzazione di sottostrutture nel settore anteriore.^{71,72} Bindl et al.⁷³ hanno valutato la sopravvivenza a 5 anni delle corone singole prodotte con i sistemi In-Ceram Alumina e In-Ceram Spinell riscontrando valori del 92% per In-Ceram Alumina e del 100% per In-Ceram Spinell nei settori anteriori. Uno studio condotto su corone singole in allumina (Procera Alumina) ha trovato a 5 anni un survival rate del 100% per le corone anteriori e del 98.8% per le corone posteriori.⁷⁴

Attualmente l'allumina densamente sinterizzata è indicata per realizzare corone singole.⁷⁵

La zirconia può essere impiegata con successo per la produzione di corone singole e protesi fisse anteriori e posteriori per la costruzione di pilastri implantari.⁷⁶

Örtorp et al.⁷⁷ ha valutato le performance cliniche a 3 anni e la sopravvivenza di 205 corone singole in zirconia ed ha riportato un survival rate del 88.3%.

Le indicazioni cliniche dei produttori di materiali ceramici ibridi a base vetrosa, dei materiali ceramici a basso contenuto di vetro ed a riempitivo bimodale e dei materiali ceramici policristallini nano strutturati, devono essere ancora validati attraverso studi clinici breve ed a lungo termine.

1.4 Biocompatibilità dei materiali ceramici e dei metalli

E' stato documentato da studi condotti in vitro ed in vivo che i dispositivi odontoiatrici rilasciano ioni metallici (in particolare Cu, Ni, Be) soprattutto a causa della corrosione (Fig. 17).

Negli ultimi 20 anni le leghe auree, che non sono soggette a corrosione, sono state impiegate sempre meno a causa dell'aumento del prezzo dell'Oro. Gli ioni rilasciati dai metalli possono accumularsi sia a livello locale che sistemico assumendo un ruolo importante nell'eziologia di patologie sistemiche. Alcune leghe contenenti Nichel sono soggette a corrosione soprattutto a basso pH.

In aggiunta, microparticelle possono essere abrase dai restauri metallici a causa dell'usura. In una percentuale variabile tra il 34% ed il 65.5% dei pazienti con allergia accertata al Nichel è presente anche un'allergia al Palladio.⁷⁸

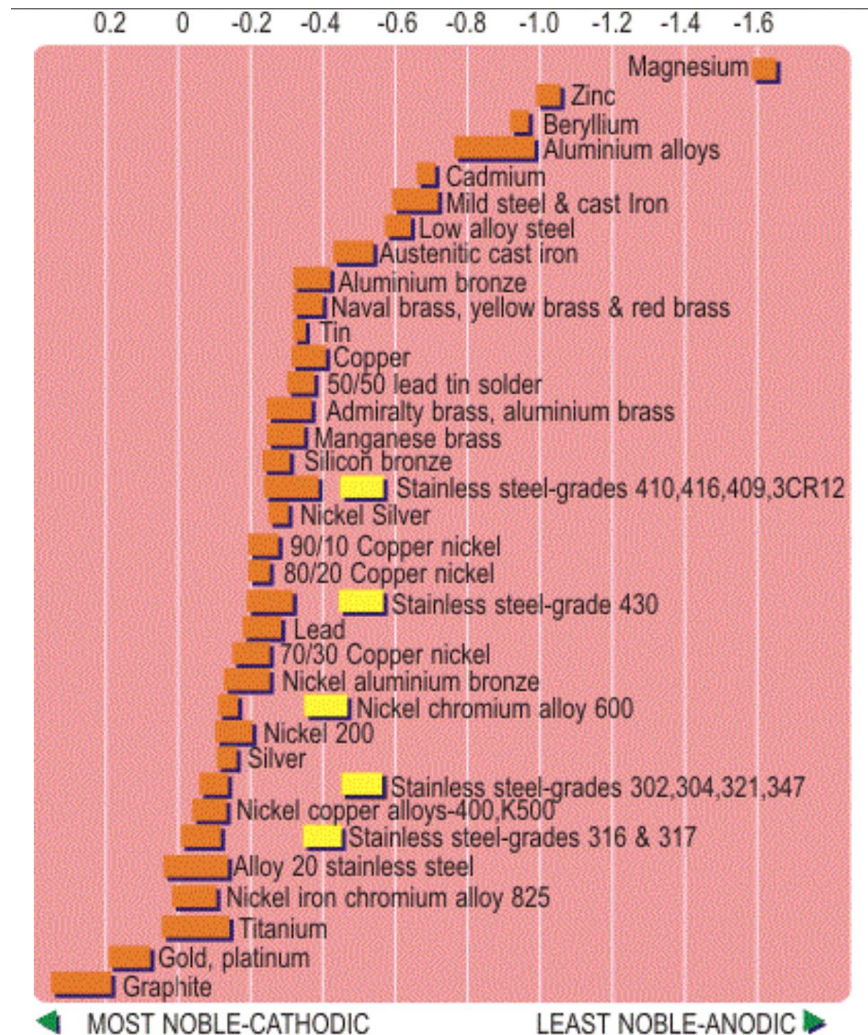


Figura 17: Suscettibilità di alcuni tipi di metalli e di leghe alla corrosione. Tratto da: Mieczyslaw Jurczyk "Bio-nanomaterials for dental application", Chapter 5, pagina 108, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. 2013.

In tempi più recenti, sono sorti anche alcuni dubbi sulla biocompatibilità del Titanio puro commerciale (cpTi), seppure esso venga ampiamente utilizzato in campo biomedicale proprio in virtù della sua biocompatibilità, della resistenza alla corrosione e delle proprietà meccaniche. Infatti nessun materiale può essere considerato biocompatibile in modo assoluto (Fig. 18). Anche se il Titanio è stato considerato un metallo inerte, alcuni studi hanno rilevato una potenziale tossicità ematologica e metabolica.⁷⁹

Alcuni studi hanno dimostrato come tracce di metalli rilasciate da impianti dentali siano stati reperiti in sangue, fegato, polmoni, e linfonodi.^{80,81,82} Il fallimento implantare da perdita asettica in campo odontoiatrico è un evento molto raro che può essere determinato dal rilascio di metallo sotto forma di detriti da usura o come prodotti elettrochimici generati durante i processi corrosivi.^{83,84}

Gli studi fino ad oggi disponibili sulla biocompatibilità dei materiali ceramici nano-strutturati per il campo biomedicale sono ancora relativamente poco numerosi ma soprattutto sono solo *in vitro*.

Webster e collaboratori hanno paragonato l'adesione di osteoblasti di topo ad alcuni campioni di allumina con differenti dimensioni dei grani (23 nm e 177 nm) ed hanno riportato che l'adesione all'allumina con una granulometria più fine risultava aumentata del 46%.⁸⁵ Il meccanismo di adesione *in vitro* delle cellule all'allumina nano-strutturata sembrerebbe coinvolgere glicoproteine della famiglia delle fibronectine.⁸⁶ Un aspetto assai interessante, soprattutto per il campo implantare, è rappresentato dal fatto che in presenza di materiali ceramici nano-strutturati si assiste ad un aumento della risposta sia degli osteoblasti che degli osteoclasti ed una contemporanea inibizione dell'attività fibroblastica.⁸⁷

Tale proprietà rappresenta un pre-requisito fondamentale per promuovere il processo di osteointegrazione degli impianti.⁸⁸ Pertanto tali lavori sembrerebbero indicare che i materiali ceramici nano-strutturati sarebbero potenzialmente in grado di migliorare la capacità di osteo-integrazione degli impianti rispetto ai materiali ceramici dotati di una granulometria nel range micrometrico.

Mutagenicity/Genotoxicity and Carcinogenicity of Metal Ions

Metal	Mutagenic/Genotoxic	Carcinogenic
Cd	+	+
Co	+	+
Cr	+	+
Ni	+	+
Sn	?	-
V	-	-
Zn	?	?
Be	+	+
Ga	+	+
Ti	-	?
Pd	?	+
Pt	+	?
Rh	+	+
In	?	+

Figura 18: Tossicità e cancerogenicità di alcuni ioni metallici. Tratto da: Geurtsen W. "Biocompatibility of dental casting alloys". Crit Rev Oral Biol Med. 2002;13(1):71-84.

I materiali ceramici per uso dentale sono solitamente considerati come insolubili o come minimamente solubili. La massima solubilità dei materiali ceramici per uso dentale è contenuta nella specifica ISO 6872 ed è pari a $2.000 \mu\text{g}/\text{cm}^2/16 \text{ h}$.⁸⁹

Alcuni lavori hanno dimostrato come l'Alluminio non possa essere rilevato nei tessuti a contatto con materiali ceramici avanzati a base di ossido di Alluminio.⁹⁰

In generale, la tossicità sistemica e la potenza allergenica dei materiali ceramici è quindi considerata estremamente bassa.^{91,92}

2. L'allumina

2.1 Definizione e formule cristalline

L'Alluminio, dopo l'Ossigeno ed il Silicio, è l'elemento più abbondante nella crosta terrestre (8.2×10^4 ppm), di cui costituisce circa l'8%. L'allumina è un ossido anfotero dell'Alluminio con formula chimica Al_2O_3 .

L'allumina si può presentare in diverse fasi cristalline ma le principali sono le fasi γ , θ , e α (Fig. 19). La struttura α è termodinamicamente stabile a tutte le temperature fino al suo punto di fusione a 2051°C . La presenza di impurezze e di altre fasi cristalline possono ridurre la temperatura di fusione. Tutte le fasi precedenti all' α -allumina, sottoposte ad un trattamento termico ad alta temperatura, finiscono per trasformarsi nella fase α (Fig. 20). La trasformazione in α -allumina è irreversibile e tipicamente avviene a temperature superiori ai 1000°C .⁹³ L' α -allumina è caratterizzata da una cella di forma esagonale e l'elevato impacchettamento degli atomi di Alluminio e di Ossigeno all'interno della sua struttura le conferisce proprietà meccaniche e termiche superiori a quelle delle altre fasi cristalline.

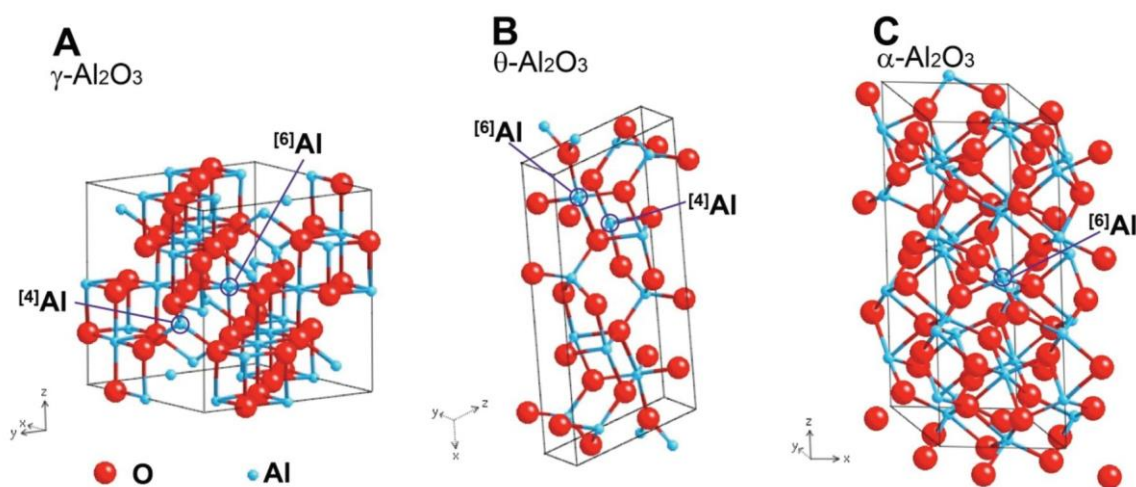


Figura 19: Schema della struttura cristallina della γ , θ e α -allumina.

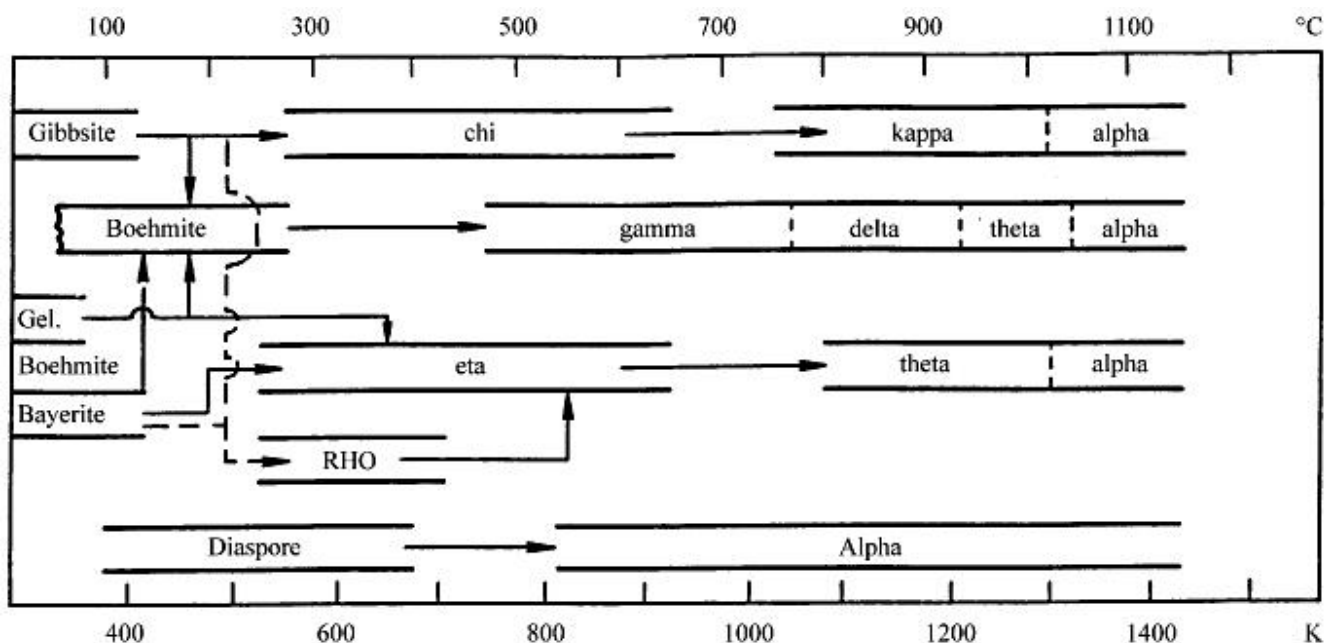


Figura 20: Sequenza delle trasformazioni termiche degli idrossidi di alluminio. Tratta da: Santos P.S; Santos, H.S, Toledo, S.P. "Standard transition aluminas. Electron microscopy studies". Mat. Res. 2000, vol.3, n.4, pp.104-114.

Le caratteristiche dell'allumina pura (*High purity alumina*) sono:

- Buona stabilità termica
- Resistenza all'ossidazione
- Durezza eccellente
- Resistenza all'usura eccellente
- Resistenza alla corrosione in ambienti acidi o alcalini
- Buon isolante elettrico
- Buon isolante termico
- Elevata area specifica
- Eccellente biocompatibilità.

2.2 Tecniche di produzione

Il primo processo di estrazione dell'allumina (Al_2O_3) dalla bauxite viene attribuito agli studi di Henri Sainte-Claire Deville nel 1854. L'ottimizzazione del processo di estrazione dalla bauxite, che è conosciuto comunemente con il nome di processo Bayer, è stato però completato nel 1888 per opera di Karl Joseph Bayer. Dal processo Bayer si

ottengono degli idrossidi di Alluminio che vengono trattati per l'ottenimento di Alluminio metallico o allumina pura. L'idrossido di Alluminio è convertito in allumina (Al_2O_3) tramite calcinazione ad una temperatura variabile tra i 1050°C ed i 1200°C .

A livello mondiale, la produzione industriale di allumina tramite il processo Bayer raggiunge i 45 milioni di tonnellate.⁹⁴

Nel corso degli anni sono stati proposti metodi alternativi al processo Bayer per la produzione di Al_2O_3 partendo da argille, nefelina, leucite e da altri minerali. A causa dei costi di produzione più elevati, lo sviluppo di tale tecniche è però rimasto limitato.

Le diverse fasi che caratterizzano il processo Bayer possono essere schematizzate nel modo seguente:

1. Macinazione della bauxite;
2. Solubilizzazione ad alte temperature;
3. Separazione degli insolubili;
4. Ri-precipitazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ per abbassamento della temperatura;
5. Rigenerazione della soluzione;
6. Calcinazione.

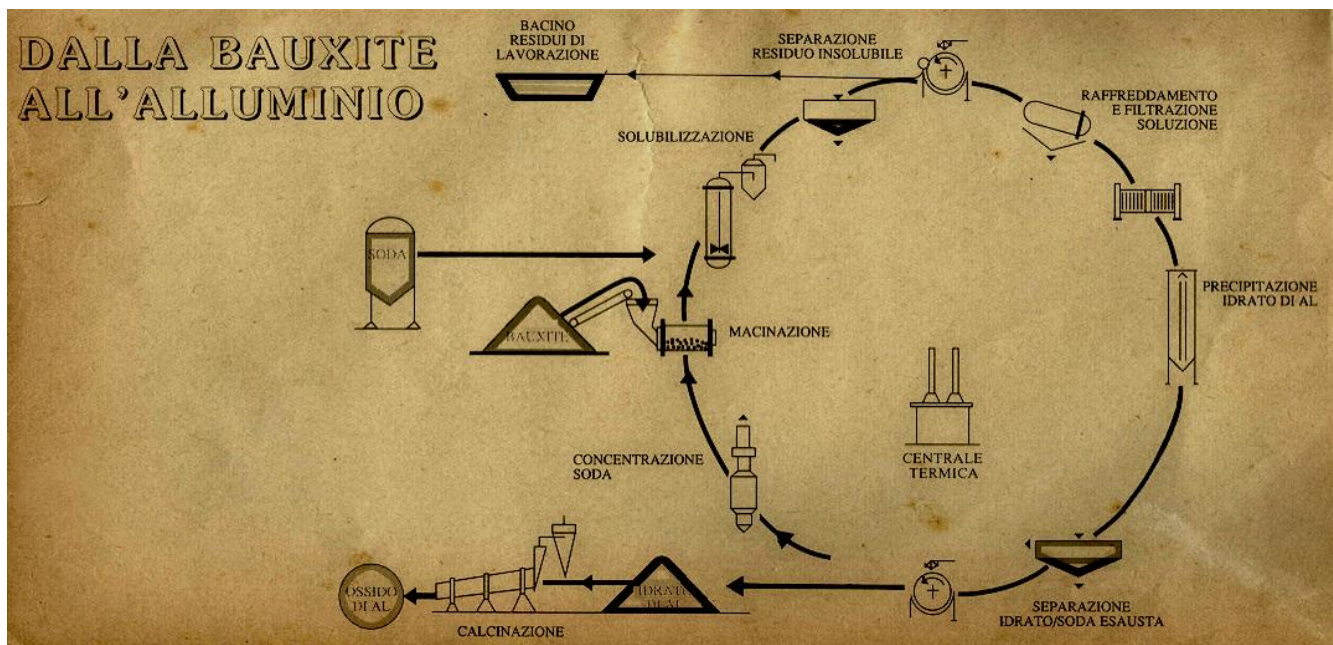


Figura 21: Ciclo Bayer per l'estrazione dell'allumina. Modificato da: http://www.ing.unitn.it/~colombo/VAIADINO/HTM/METALLURGIA_ALLUMINIO.htm?overtime=1.

La maggior parte dell'allumina calcinata viene impiegata per la produzione dell'alluminio e, per tale motivo, prende il nome di allumina metallurgica o allumina per fonderia. Circa il 10% dell'allumina viene utilizzata nei processi chimici. L'allumina destinata all'utilizzo in campo chimico presenta un grado di purezza più elevato e viene riservata per la produzione di prodotti chimici a base di alluminio (per esempio catalizzatori), materiali refrattari, abrasivi, materiali ceramici avanzati e materiali compositi.

L'allumina rientra nella categoria dei materiali ceramici ionici in virtù del carattere prevalentemente ionico dei legami atomici.

2.3 Proprietà

L'allumina (Al_2O_3) è uno dei più importanti ossidi ceramici e rientra nella categoria dei materiali ceramici avanzati. Pur non essendo presente una definizione universalmente accettata a livello internazionale, i materiali ceramici avanzati possono essere definiti come “prodotti inorganici, non metallici, policristallini, provvisti di rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali”. Le prestazioni “strutturali” riguardano soprattutto la resistenza alle sollecitazioni meccaniche ed all'usura in condizioni di temperatura e pressioni molto elevate mentre quelle “funzionali” sono relative alle proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche.⁹⁵

L'allumina purtroppo possiede una tenacità alla frattura non elevata e pertanto gli sforzi dei ricercatori si stanno concentrando sul miglioramento di tale proprietà.⁹⁶

Il contenuto di Na_2O nell'allumina rappresenta un fattore limitante per l'uso industriale. In alcune applicazioni dove le proprietà di isolamento sono molto importanti (per esempio candele del campo automobilistico) il contenuto deve essere inferiore allo 0.1%. Nelle applicazioni che richiedono proprietà meccaniche ragguardevoli il contenuto di Na_2O non deve superare lo 0.5%.⁹⁷

L'allumina è caratterizzata da una bassa dilatazione termica, un'elevata resistenza alla compressione e da una buona resistenza agli shock termici. La resistenza all'usura ad alta temperatura ne ha permesso l'utilizzo anche in campo aerospaziale.

In virtù dell'elevata durezza, la lavorazione del materiale richiede l'utilizzo di strumenti diamantati.

L'allumina per applicazioni ingegneristiche viene suddivisa, a seconda del grado di purezza del materiale, in due gruppi principali: l'allumina ad alto grado contiene oltre il 99% di Al_2O_3 (Fig. 22) mentre quella a basso grado ha un contenuto che oscilla tra l'80%

ed il 99% (Fig. 23). Questi due gruppi principali possono essere ulteriormente suddivisi, come suggerito da Morrell,⁹⁸ in sottoclassi diverse a seconda del tipo, della purezza e delle applicazioni dell'allumina. La differenza principale tra i diversi gradi risiede nella quantità di impurezze e nella presenza di sostanze (adiuvanti) che possono favorire il processo di sinterizzazione. Gli adiuvanti non compromettono necessariamente le proprietà meccaniche, anche se molto spesso queste risultano superiori nelle allumine ad alto grado di purezza. Le allumine che rientrano nel primo gruppo sono generalmente caratterizzate da un'alta densità ($> 3.75 \text{ g/cm}^3$), da alte temperature di sinterizzazione ($1500\text{-}1700^\circ\text{C}$) e da buone prestazioni meccaniche (Fig. 24 e 25). Le allumine con grado di purezza inferiore sono più economiche da produrre e vengono destinate per gli utilizzi dove le proprietà richieste non sono elevate.

Grade	Al₂O₃ min%	Type	Porosity %	Density g/cm³	Applications
A1	99.6	electrical & engineering	0.2 - 3	3.75 - 3.95	structural
A2	99.8	translucent	< 1	3.97 - 3.99	Na lamps
A3	99.5	hot-pressed	< 1	3.90 - 3.99	machine tools
A4	99.6	sintered recrystallised	3 - 6	3.75 - 3.85	refractory
A5	99.0	low dielectric loss	1 - 5	3.76 - 3.94	microwave

Figura 22: Allumine ad alto grado di purezza per uso ingegneristico: caratteristiche ed applicazioni. Tratto da Morrell, R. "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section 1. High-alumina ceramics." London: Her Majesty's Stationery Office. 1987:255.

Grade	Al₂O₃ %	Type	Porosity %	Density g/mm³	Applications
A6	96.5-99.0	electrical & engineering	1 - 5	3.71 - 3.92	mechanical & electrical
A7	94.5-96.5	electrical & engineering	2 - 5	3.60 - 3.90	insulators, wear parts
A8	86.0-94.5	electrical & engineering	2 - 5	3.40 - 3.90	insulators, wear parts, refractory
A9	80.0-86.0	electrical & engineering	3 - 6	3.30 - 3.60	insulators, wear parts, refractory

Figura 23: Allumine a basso grado di purezza per uso ingegneristico: caratteristiche ed applicazioni. Tratto da: Morrell, R. "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics." London: Her Majesty's Stationery Office. 1987:255.

Grade	Al₂O₃/Porosity %	Young's modulus GPa	Shear modulus GPa	Poisson's ratio
A1	≥ 99.6 / 0 - 2	410 - 380	164 - 158	0.27 - 0.24
A2	≥ 99.8 / < 1	405 - 380	164 - 161	0.25 - 0.22
A3	≥ 99.5 / < 1	400 - 398	163 - 161	0.26 - 0.23
A4	≥ 99.6 / 3 - 6	380 - 340	150 - 140	0.26 - 0.24
A5	≥ 99.0 / 1 - 5	380 - 340	145 - 130	0.26 - 0.24
A6	96.5-99.0 / 1 - 5	375 - 340	140 - 120	0.25 - 0.24
A7	94.5-96.5 / 1 - 5	370 - 300	140 - 110	0.25 - 0.23
A8	86.0-94.5 / 2 - 5	330 - 260	130 - 100	0.25 - 0.22
A9	80.0-86.0 / 3 - 6	330 - 260	130 - 100	0.25 - 0.22

Figura 24: Correlazione tra porosità e proprietà delle allumine ad alto e basso grado di purezza per uso ingegneristico a 23°C. Tratto da: Morrell, R. "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics." London: Her Majesty's Stationery Office. 1987:255.

Grade	Avg. flexural/ compressive strength MPa	Weibull modulus m	Fracture toughness MPa√m	Hardness HV1.0
A1	210-500/ >4000	5 - 10	3.0 - 6.0	1500 - 2000
A2	150-450/ >4000	6 - 12	3.5 - 6.0	1500 - 1900
A3	300-600/ >3000	na	4.0 - 5.0	na
A4	150-450 / >4000	na	4.5 - 4.9	na
A5	150-500 / >4000	na	3.5 - 5.5	1300 - 1700
A6	150-450 / >3000	na	3.0 - 5.0	1200 - 1600
A7	180-360 / >3000	6 -16	2.5 - 6.0	1200 - 1400
A8	150-350 / >2500	5 - 15	3.0 - 4.1	900 - 1200
A9	200-300 / >2000	na	2.5 - 3.5	800 - 1000

Figura 25: Proprietà meccaniche delle allumine ad alto e basso grado di purezza per uso ingegneristico a 23°C. Tratto da: Morrell, R. "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics." London: Her Majesty's Stationery Office. 1987:255.

All'interno delle allumine ad alto e basso grado di purezza alcune proprietà come la resistenza a flessione, quella a compressione, la tenacità e la durezza tendono migliorare con l'aumento del contenuto di Al_2O_3 . Come si può ricavare dai dati riportati nelle tabelle, risulta evidente che la resistenza dell'allumina è notevolmente superiore a compressione che a flessione. Un altro aspetto che non può essere trascurato è che le proprietà meccaniche dei materiali ceramici presentano un'ampia dispersione a causa della notevole influenza che assumono i difetti preesistenti. L'ampiezza di tale dispersione viene quantificata calcolando il modulo di Weibull. Questo aspetto risulta fondamentale in quanto i materiali ceramici devono essere in grado di resistere a

sollecitazioni meccaniche prolungate nel tempo e pertanto fattori come la fatica ciclica rivestono un ruolo fondamentale nell'insuccesso del materiale. Un'ulteriore variabile da considerare è quella temperatura, in quanto sia la resistenza alla frattura che la durezza dell'allumina ne sono influenzate.⁹⁹

I prodotti realizzati in allumina sono solitamente realizzati attraverso un processo di sinterizzazione delle polveri ad alta temperatura (superiore a 1500 °C). Uno dei fattori limitanti più importanti del processo di produzione è costituito dalla dimensione massima dei pezzi producibili. Infatti è molto difficile produrre provini di grandi dimensioni dotati di un'elevata densità e di un basso numero di difetti. In aggiunta, i componenti più grandi possono contenere un elevato numero di tensioni residue accumulate durante corso il processo di essiccamento e di sinterizzazione.

Il processo di produzione stesso è in grado di indurre la formazione di difetti che possono limitare la tenacità a frattura e la durabilità delle componenti.¹⁰⁰

-Proprietà dell' α -allumina

La forma cristallina α dell'ossido di alluminio è anche nota come corindone (questo nome deriva da un minerale naturale che consiste di α -Al₂O₃ pura). È trasparente ed incolore e nella sua forma cristallina singola è conosciuta come zaffiro. Ulteriori importanti caratteristiche dell' α -allumina sono l'inerzia chimica e l'elevata durezza.

Il modulo elastico e la durezza raggiungono rispettivamente i 440 ed i 28 GPa.¹⁰¹

Ulteriori proprietà fondamentali per le applicazioni meccaniche sono la resistenza all'usura, la resistenza alle elevate temperature, la resistenza alla corrosione e la stabilità dimensionale. Inoltre l' α -allumina è buon isolante elettrico.¹⁰²

-Proprietà della θ -allumina

La fase θ dell' allumina è metastabile e si trasforma in fase α a circa 1050-1100°C. La fase θ è dotata di una densità inferiore: circa 3.60 g/cm³ contro i quasi 3.96-3.98 g/cm³ dell' α -allumina.¹⁰³

-Proprietà della γ -allumina

A causa dell'elevata area e della bassa energia superficiale, la γ -allumina viene estesamente utilizzata come supporto che svolge la funzione di stabilizzare il

catalizzatore nei processi di hydrotreating (usato per ridurre il contenuto di zolfo e di azoto dell'industria della raffinazione del petrolio).¹⁰⁴

L'allumina è stata ampiamente impiegata per la realizzazione di tubazioni refrattarie e crogioli di elevata purezza per impieghi ad alta temperatura. Le eccellenti doti di isolamento ne hanno permesso l'impiego come materiale per le candele delle automobili.

2.4 Applicazioni in campo dentale e prodotti commerciali

Il primo impiego dell'allumina in campo odontoiatrico risale alla metà degli anni '60 quando Sandhaus (Fig. 26) sviluppò e brevettò un prototipo di un impianto dentale.¹⁰⁵



Figura 26: Il primo impianto dentale a base di allumina sinterizzata realizzato da Sandhaus (1969). Tratto da: Piconi C, Rimondini L, Cerroni L, Donati C, Mutone V. "La zirconia in odontoiatria". Milano: Elsevier, 2008 . Pagina 223.

Il sistema Procera AllCeram Allumina (Fig. 27), introdotto nel 1993, è stato il primo materiale policristallino densamente sinterizzato utilizzato in odontoiatria.¹⁰⁶ Questo sistema è basato su un ossido di Alluminio (99.9%) densamente sinterizzato che viene utilizzato per realizzare delle sottostrutture da rivestire con una ceramica con CTE (*coefficient of thermal expansion*) compatibile. Le dimensioni dei grani dell'allumina attualmente commercializzata oscillano tra 1 e 3 μm . La resistenza a flessione varia tra 487 e 699 MPa mentre la tenacità (K_{Ic}) è compresa tra 3.5 e 4.48 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.¹⁰⁷ Il

processo di sinterizzazione, che richiede una temperatura intorno ai 1600°C, dura dalle 4 alle 6 ore (Fig. 28).

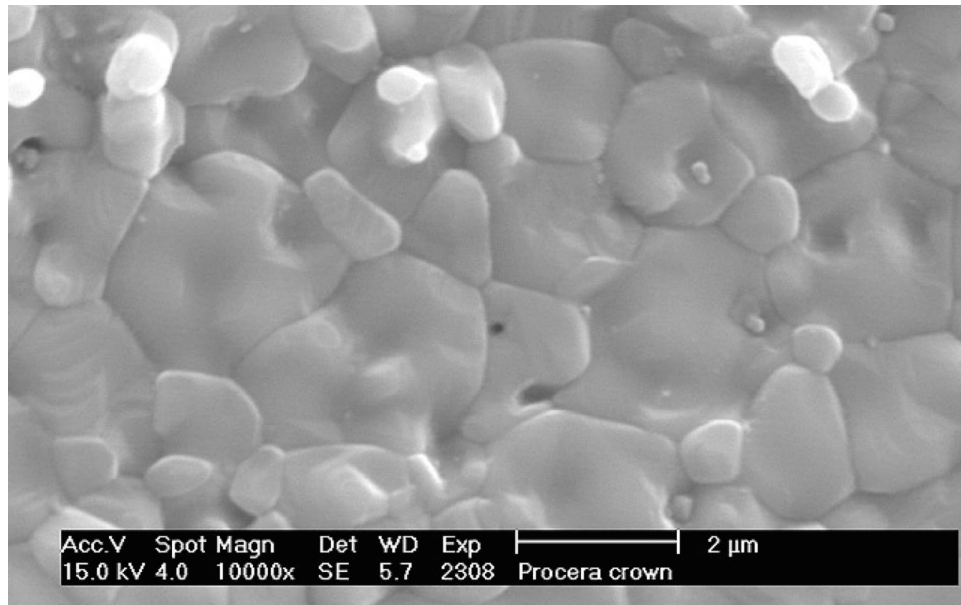


Figura 27: Immagine al SEM di Procera Allumina. Tratta da catalogo Nobel Biocare.

Le prime applicazioni cliniche evidenziarono però un indice di frattura elevato. Intorno agli anni '80 l'allumina inizia ad essere utilizzata per la realizzazione di perni endo-canalari e *brackets* ortodontici estetici. Tali dispositivi presentavano un'aumentata resistenza all'usura ed una buona stabilità del colore.^{108,109}

L'allumina viene utilizzata fin dal 1970 come materiale per impianti dentali. Nel 1976 Schulte and Heimke hanno introdotto l'impianto Tübingen.¹¹⁰ Tali impianti presentavano però livelli di sopravvivenza inferiori a quelli degli impianti in titanio.¹¹¹ Nel corso della metà degli anni '80 è stato commercializzato un impianto monocristallino in allumina (Kyocera-Japan) anche se alcuni studi¹¹² sottolineano come tali impianti fossero soggetti ad un elevato numero di fallimenti.

L'allumina viene inoltre utilizzata da diversi anni come materiale per la realizzazione di sottostrutture per protesi fisse in ceramica integrale.¹¹³



Figura 28: Corona in allumina Procera sottoposta al processo di sinterizzazione. Tratta da: catalogo Nobel Biocare.

2.5 Vantaggi e limiti

L'allumina è un materiale fragile pertanto le proprietà meccaniche sono fortemente dipendenti dalla presenza di difetti che agiscono come concentratori di stress (ad esempio difetti superficiali, cricche, eterogeneità microstrutturali e porosità).

In particolare la resistenza a flessione dipende fortemente dalla porosità.

Le porosità aperte permettono la penetrazione di liquidi e di gas influenzando la resistenza dell'allumina e la durata dei restauri con essa realizzati. La continua esposizione a fluidi biologici sarebbe poi in grado di indurre la crescita di difetti strutturali intrinseci di dimensioni subcritiche.¹¹⁴ L'introduzione di polveri di elevata purezza ed i limiti massimi fissati dalla norma ISO 6474 (Fig. 29) per il contenuto di ossidi di metalli alcalini e di silice hanno solo in parte ridotto i problemi legati all'affidabilità del materiale.

Property	Units	Alumina (1970s)	HIP Alumina	ISO 6474:80	ISO 6474:94
Al ₂ O ₃ content	vol.%	99.1–99.6	>99.8	≥99.5	≥99.5
Density	g/cm ³	3.90–3.95	3.97	≥3.90	≥3.94
Avg. grain size	μm	≤4.5	1.75	≤7	≤4.5
Flexural strength	MPa	>300	650	>380	>400
Young modulus	GPa	380	400	380	N/A
Fracture toughness	MPa•m ^{1/2}	3.5	4.5	N/A	N/A
Hardness	GPa	18	20–21	N/A	N/A

Figura 29: Proprietà meccaniche dell'allumina per uso biomedicale. Modificato da: Shen J. "Advanced Ceramics for Dentistry" Butterworth-Heinemann-Elsevier 2014:226.

Uno degli approcci possibili per migliorare l'estetica, l'affidabilità e la durabilità dei materiali ceramici prevede la realizzazione di materiali dotati di una granulometria più fine. La resistenza e l'affidabilità di un materiale non dipendono comunque solamente dalla dimensione dei grani ma anche dalla quantità di difetti presenti nel materiale. I difetti possono derivare dalle materie prime oppure da errori nel metodo di produzione. Fatta eccezione per alcuni tipi di impianti dentali che venivano realizzati ricorrendo a monocristalli, in campo dentale viene solitamente utilizzata α -Al₂O₃ dotata di una granulometria fine.

La tipologia di formatura più diffusa è la pressatura seguita da una sinterizzazione a temperature che variano da 1600 a 1700°C. La resistenza alla fatica e la tenacità alla frattura delle ceramiche policristalline a base di α -Al₂O₃ sono influenzate dalle dimensioni dei grani e dalla percentuale di dopanti (es. MgO), cioè dalla purezza del materiale. Un aumento della granulometria media infatti non solo diminuisce le proprietà meccaniche ma determina anche una minor resistenza alla fatica del materiale quando viene esposto ai fluidi biologici.^{115,116}

L'acqua è in grado di promuovere la propagazione subcritica delle fratture sia nei cristalli singoli di Al₂O₃¹¹⁷ che nell'allumina policristallina.¹¹⁸ La propagazione subcritica delle cricche si verifica preferenzialmente lungo i bordi del grano o in regioni che contengono impurezze segregate a livello dei bordi del grano.¹¹⁹

Notevoli progressi in termini di resistenza all'usura¹²⁰ e di proprietà meccaniche sono stati raggiunti nel corso degli ultimi dieci anni con la riduzione della granulometria al di sotto di 1 μm .¹²¹

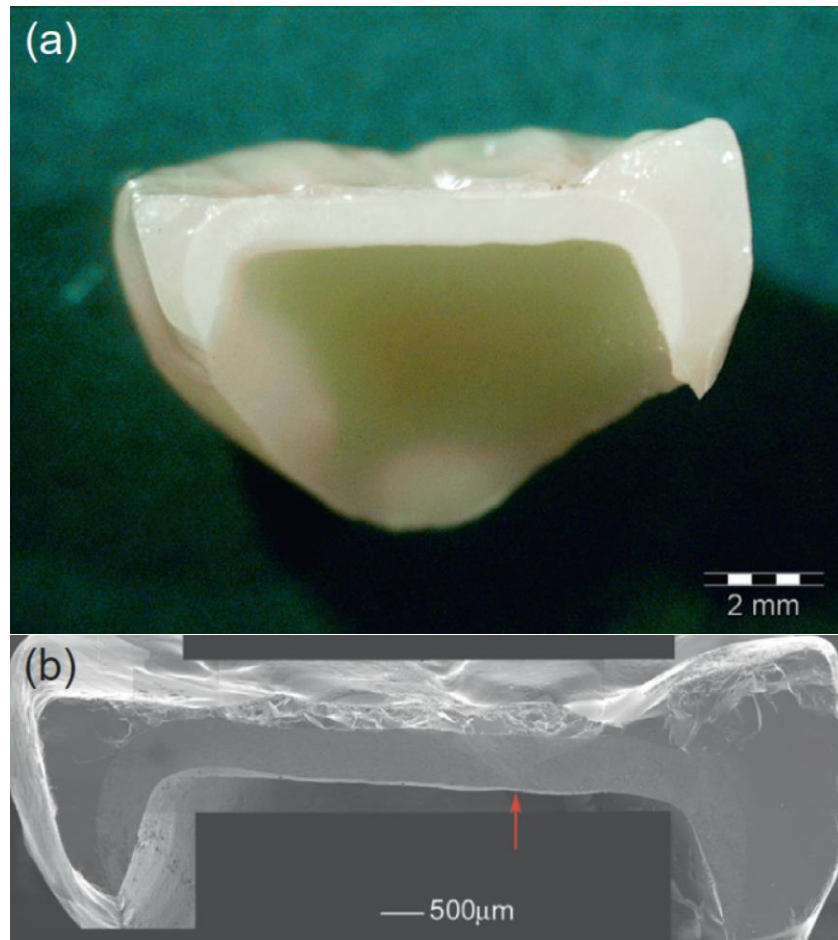


Figura 30: a) Immagine di un corona completa in allumina; b) La stessa corona vista al SEM. La freccia rossa indica il punto nel quale è partita una cricca. Tratta da: Shen Kosmac~ "Advanced Ceramics for Dentistry" Chapter 5: "Clinical Failures of Ceramic Dental Prostheses", pagina 85.

I limiti dell'allumina micro-strutturata per uso odontoiatrico sono legati agli insuccessi clinici che il materiale mostra soprattutto quando viene sottoposto alla fatica ciclica determinata dai carichi masticatori. Il tipo più frequente di insuccesso dell'allumina è rappresentato dalla frattura fragile del materiale (Fig. 30). Come tutti i materiali ceramici anche l'allumina contiene dei difetti di diverso tipo: vuoti, agglomerati ed inomogeneità di composizione. I vuoti vengono frequentemente riscontrati nelle sottostrutture in allumina ed in alcuni casi possono raggiungere anche i 20–30 μm di diametro (Fig. 31). Gli agglomerati sono cluster di particelle che spesso si formano

durante il processo di formatura e che permangono una volta completato il processo di sinterizzazione.

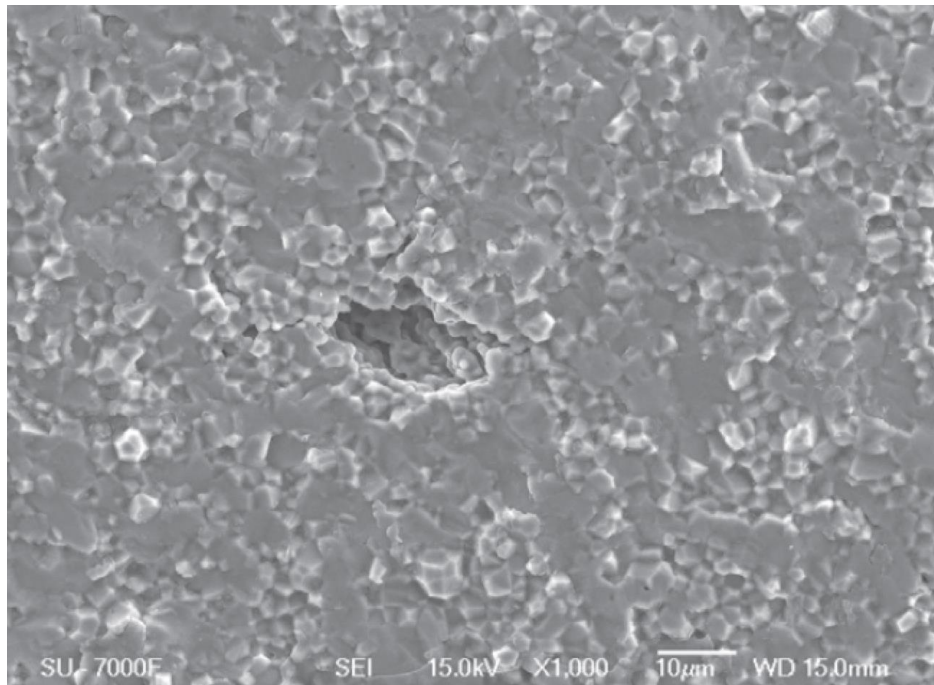


Figura 31: Una porosità di oltre 20 µm è presente all'interno di un restauro in allumina per uso dentale. Immagine tratta da: Shen Kosmac~ "Advanced Ceramics for Dentistry" Chapter 5, "Clinical Failures of Ceramic Dental Prostheses", pagina 90.

Le inomogeneità di composizione, pur determinando difetti che sono visibili al SEM (Fig. 32), sono identificabili in modo certo solo tramite l'analisi EDS. Derivano spesso da una contaminazione dell'allumina durante la produzione delle sottostrutture con altri elementi (per esempio il Calcio) e possono determinare micro-cracks locali in grado di ridurre la resistenza del materiale.

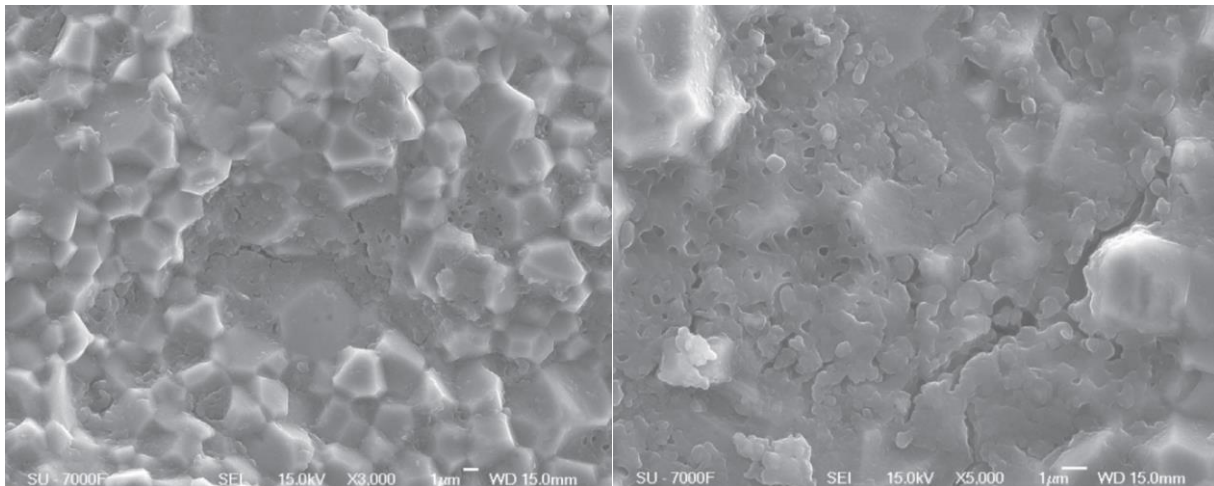


Figura 32: Campioni di allumina che presentano inomogeneità di composizione. Nell'immagine al SEM di destra sono visibili dei micro-cracks. Tratta da: Shen Kosmac "Advanced Ceramics for Dentistry" Chapter 5, Clinical Failures of Ceramic Dental Prostheses, pagina 92.

Il miglioramento dell'affidabilità del materiale può essere perseguito attraverso differenti strategie:

- Stretto controllo delle polveri di partenza
- Riduzione dei difetti prodotti nel corso delle varie fasi di lavorazione (formatura, sinterizzazione, rifinitura)
- Individuazione della presenza di difetti nel prodotto finito ¹²²

L'assenza di plasticità dei materiali ceramici cristallini è dovuta alla presenza di forti legami chimici (di tipo ionico e covalente). Nei metalli la deformazione plastica è permessa dal movimento di difetti di linea presenti nella struttura cristallina (dislocazioni) lungo determinati piani di scorrimento. I materiali ceramici avanzati policristallini legati ionicamente mostrano un comportamento fragile e tendono a sviluppare cricche ai bordi dei grani.

La rottura meccanica dei materiali ceramici policristallini avviene per la presenza di difetti che si trovano all'interno della struttura.

I fattori in grado di promuovere l'innescò delle fratture comprendono la generazione di cricche superficiali dovute ai processi di rifinitura o la presenza di porosità, inclusioni o di grani di dimensioni eccessive.¹²³ Infatti, nei materiali ceramici policristallini, i pori agiscono come centri di concentrazione degli sforzi; quando viene superato un valore critico avviene l'innescò e la propagazione di una cricca in grado di determinare la rottura del materiale. Inoltre le porosità inducono una riduzione della superficie della

sezione resistente sulla quale viene applicato il carico diminuendo lo sforzo che il materiale può sopportare (Fig. 33).

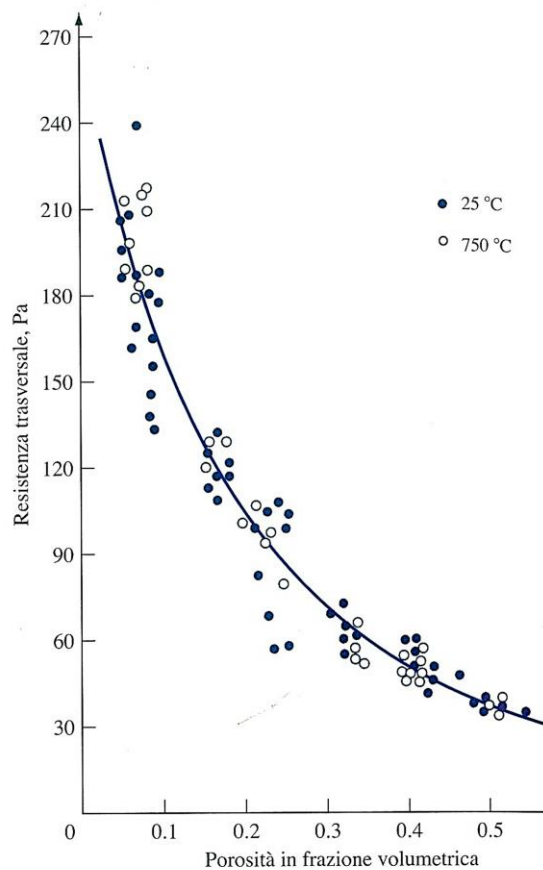


Figura 33: Effetto della porosità sulla resistenza a trazione. Tratta da: COBLE, R. L. and KINGERY, W. D. (1956), Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina. Journal of the American Ceramic Society 1956; 39: 377–385.

Ulteriori fattori in grado di influenzare la resistenza meccanica sono la composizione chimica, microstruttura e condizioni della superficie.¹²⁴

In generale tutti i cristalli contengono difetti ed imperfezioni. Per difetto cristallino si intende un'irregolarità del reticolo con dimensioni dell'ordine di un diametro atomico.

I difetti possono essere classificati come:

- Difetti puntuali (zero dimensionali - vacanze, difetti interstiziali, impurezze)
- Difetti lineari (monodimensionali - dislocazioni)
- Difetti di superficie (bidimensionale – difetti interfacciali)
- Difetti macroscopici di volume o massa (tridimensionali – pori, cricche, inclusioni)

I difetti puntuali prevedono la mancanza di un atomo nel reticolo (difetto vacanza).

I difetti di punto dei cristalli ionici risultano maggiormente complessi in quanto possono assumere due diverse varianti dal momento che deve essere mantenuta la neutralità elettrica. Pertanto quando due ioni di carica opposta tendono ad allontanarsi da un cristallo ionico viene a crearsi una vacanza catione-anione che è comunemente conosciuta come difetto Schottky. Quando è invece un catione positivo che tende a spostarsi in un sito interstiziale, si viene a creare contemporaneamente la vacanza di un catione nel sito dello ione. Questo tipo di difetto vacanza-interstiziale prende il nome di difetto di Frenkel.

I difetti di linea determinano una distorsione del reticolo cristallino concentrata attorno ad una linea.

Tra i difetti di superficie principali ricordiamo: le superfici esterne, i bordi di grano ed i geminati. Le superfici esterne vengono considerate difetti dal momento che sono legate ad altri atomi solo da un lato e pertanto sono più esposte al deterioramento dovuto al contatto con l'ambiente esterno. I bordi del grano sono difetti di superficie che caratterizzano i materiali policristallini e che si formano nei punti dove entrano in contatto grani dotati di un diverso orientamento spaziale. I bordi del grano rappresentano zone di cattivo arrangiamento atomico tra grani adiacenti e sono caratterizzati da un'energia superficiale più elevata. Dal momento che costituiscono zone dotate di una minore densità, rappresentano zone privilegiate per la formazione e crescita di precipitati. Infine i geminati si vengono a costituire se in una regione esiste un'immagine speculare di una struttura cristallina dall'altra parte di un piano o di un bordo del grano.

3. Proprietà dei nanomateriali

3.1 Introduzione ai materiali nanostrutturati

Il termine nano deriva dal greco e significa di "bassa statura". Viene utilizzato come un prefisso per qualsiasi unità di misura come un secondo o un metro, e significa un miliardesimo di tale unità. Quindi, un nanometro (nm) è un miliardesimo di un metro, o 10^{-9} metri. Per dare un'idea dell'ordine di grandezza della scala nanometrica basti pensare che la doppia elica del DNA ha un diametro di circa 2 nm.

Nel 1959, il premio Nobel per la fisica Richard Feynman (Fig. 34) tenne un discorso presso il Caltech in occasione della riunione dell'American Physical Society. L'intervento aveva come titolo *"There's Plenty of Room at the Bottom"* (letteralmente: "C'è un sacco di spazio giù in fondo"). In questo discorso Feynman affermava: "Non ho paura di affrontare la domanda finale cioè se alla fine, nel grande futuro che ci aspetta, saremo in grado di disporre gli atomi nel modo che vogliamo; proprio gli atomi, laggiù sul fondo! Che cosa accadrebbe se potessimo disporre gli atomi uno per uno come vogliamo? (ragionevolmente, s'intende; non potremo porli in posizioni in cui siano chimicamente instabili, per esempio)." Feynman pensava di poter scrivere, utilizzando gli atomi come elementi grafici puntuali per costruire le lettere dell'alfabeto, "l'intera enciclopedia britannica sulla capocchia di uno spillo". Inoltre nel capitolo nel paragrafo "Atoms in a small world" affermava: "Quando entriamo nel piccolo, piccolissimo mondo –per esempio circuiti composti da sette atomi – abbiamo un sacco di cose nuove che possono accadere che rappresentano opportunità completamente inedite per il progetto. Gli atomi a questa piccola scala si comportano come nient'altro può comportarsi ad una grande scala, perché essi obbediscono alle leggi della meccanica quantistica".¹²⁵



Figura 34: Un'immagine di Richard Feynman

Il termine nanotecnologie venne però coniato da Norio Taniguchi della Tokyo Science University solo nel 1974 per descrivere la fabbricazione di componenti di precisione con tolleranze nanometriche. Le nanotecnologie possono essere descritte come la progettazione, caratterizzazione, la produzione, e l'applicazione di strutture, dispositivi, sistemi di controllo della forma e dimensione su scala nanometrica.

La nanoscienza è lo studio dei fenomeni e la manipolazione di materiali su scala atomica e molecolare che possiedono proprietà che differiscono significativamente da quelli a scala più ampia.

In anni molto più recenti anche la Commissione Europea ha proposto la propria definizione di nanomateriale:

«Un materiale naturale, casuale o prodotto contenente particelle, in uno stato slegato o come aggregato o come agglomerato e dove, per il 50% o più delle particelle nella distribuzione delle grandezze numeriche, una o più dimensioni esterne sono nell'intervallo di grandezza 1 nm–100 nm. In casi specifici e dove giustificato da preoccupazioni per l'ambiente, la salute, la sicurezza o la competitività la soglia di distribuzione delle grandezze numeriche del 50% può essere sostituita da una soglia tra l'1 e il 50%.»¹²⁶

I nanomateriali possono essere classificati come (Fig. 35): ^{127,128}

- 1) materiali zero-dimensionali o adimensionali (0D) che presentano tutte le tre dimensioni in scala nanometrica (es. cluster e nanoparticelle).
- 2) mono-dimensionali (1D) che presentano due dimensioni in scala nanometrica (es. nanotubi).

- 3) strutture bi-dimensionali (2D) che presentano solo una dimensione in scala nanometrica (es. film sottili).
- 4) tridimensionali, 3-D (materiali nanostrutturati costituiti da nanoparticelle quali blocchi costituenti).

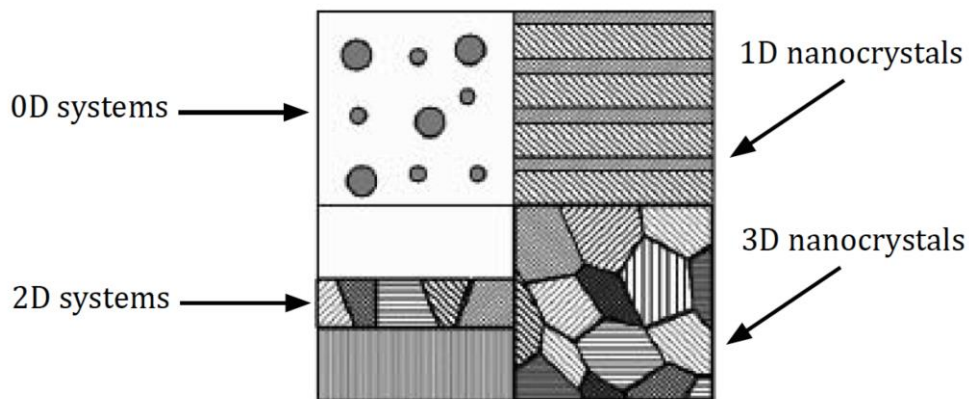


Figura 35: Classificazione di Siegel dei nanomateriali. Tratta da "Bionanomaterials for Dental Applications", Mieczyslaw Jurczyk, 2012, pagina 8.

Esistono fondamentalmente due possibilità per realizzare nanomateriali: un approccio top-down ed un approccio bottom-up.

I nanomateriali possono essere ottenuti o dall'associazione di atomi separati attraverso una via chimica (che costituisce il cosiddetto approccio bottom-up o verso l'alto) o mediante dispersione o rottura di grandi unità che vengono ridotte di dimensioni attraverso metodi fisici (il cosiddetto Top-down o approccio verso il basso).

Nel campo dei materiali ceramici avanzati l'approccio "bottom-up" è molto più utilizzato. L'approccio bottom-up prevede la costruzione di un materiale partendo dal basso. Questo metodo prevede di realizzare il materiale assemblando atomo per atomo, molecola per molecola, o cluster per cluster. Lo sviluppo della sintesi nanomateriali è stato reso possibile con lo sviluppo della nanochimica: questo aspetto è stato fondamentale in virtù delle proprietà chimiche diverse e della reattività delle particelle comprendenti un piccolo numero di atomi; inoltre ciò ha permesso di sviluppare metodi di sintesi, modifica e di stabilizzazione delle nanoparticelle nonché il loro ulteriore assemblaggio in strutture ancora più complesse. Poiché le proprietà delle strutture sintetizzate dipendono direttamente dalla dimensione e dalla forma delle nanoparticelle originali, il controllo di questi parametri e la loro stabilità in un mezzo disperdente rappresentano fattori critici per la produzione di qualsiasi materiale

nanostrutturato. In generale, gli sforzi dei chimici si sono rivolti allo sviluppo di tecniche di "bottom-up" mentre quelli dei fisici su approcci di tipo "top-down" (Fig. 36).

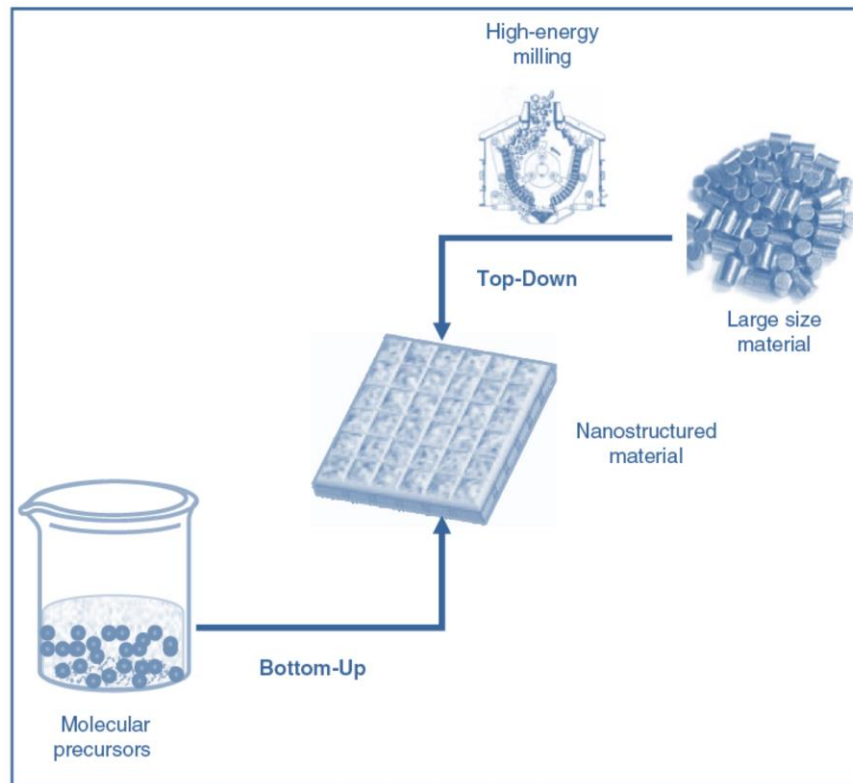


Figura 36: Approcci per la realizzazione di nanomateriali. Modificato da: Dickerson, J.H., Boccaccini, A.R. (eds) (2012) "Electrophoretic Deposition of Nanomaterials", Springer, Chapter 2;76-77.

I metodi meccanici, partendo da particelle di dimensioni più grandi, sono in grado di ottenere particelle di dimensioni nanometriche attraverso sistemi meccanici come la tecnica di "ball-milling". Il "ball-milling" ad alta energia rappresenta il metodo più utilizzato nell'approccio di tipo top-down.

3.2 Metodi di produzione delle nanopolveri

Una recente ricerca stima che il mercato globale delle polveri ceramiche su scala nanometrica salirà da 14.6 miliardi di dollari nel 2016 a \$ 22.3 miliardi di dollari nel 2021, con un tasso di crescita annuale composto (CAGR) del 8.9% per i prossimi cinque anni.¹²⁹

Il problema principale della produzione di nano-polveri è, indipendentemente dal metodo utilizzato, la forte tendenza delle particelle ad agglomerarsi. Tale problema si spiega con la natura delle nano-particelle che sono dotate di un'elevata area superficiale e di un grande numero di atomi localizzati sulla loro superficie. La tendenza all'agglomerazione delle nanoparticelle rappresenta un problema che si ripercuote sull'intero processo produttivo dei materiali ceramici avanzati e rappresenta uno dei principali motivi per il quale è così difficile realizzare provini con elevate densità ed esenti da difetti microstrutturali.

Attualmente esistono due principali metodi di produzione delle polveri di allumina:

- **Produzione in fase di vapore:** Tale tecnica permette di realizzare polveri di dimensioni nanometriche dotate di una forma prevalentemente sferica. Questa tecnica non permette di operare un controllo ottimale della composizione delle particelle. In questa metodica i reagenti possono essere gas, liquidi o solidi che, comunque si presentino, vengono portati allo stato di vapore. Le temperature di reazione arrivano a volte a sfiorare i 1300°C. Tale tecnica viene spesso suddivisa in tre gruppi: reazioni gas-gas, reazioni gas-solido e reazioni per decomposizione in fase di vapore. Questo metodo permette di produrre allumina ed ossido di magnesio.
- **Metodi in soluzione:** Comprendono una serie di metodi più o meno complessi caratterizzati dalla presenza di un solvente da rimuovere a fine processo.

In metodi più utilizzati comprendono:

1. metodo di precipitazione-filtrazione;
2. metodo spray-drying;
3. metodo freeze-drying;
4. metodo di sintesi idrotermale;
5. metodo "sol-gel".

1. *Precipitazione-filtrazione:* si tratta di una tecnica molto utilizzata. Viene preparata una soluzione che contiene i cationi desiderati che vanno miscelati con un appropriato agente precipitante. Il precipitato viene filtrato, lavato, essiccato e poi calcinato per ottenere le fasi cristalline desiderate.

2. *Spray-drying:* Questo metodo prevede, l'utilizzo di un atomizzatore in grado nebulizzare gocce piccolissime di sospensione e la successiva evaporazione del solvente. I nebulizzatori più utilizzati sono del tipo ad ultrasuoni e funzionano ad una frequenza di 20 kHz.¹³⁰ Le sospensioni vengono fatte passare dentro un ugello e le gocce nebulizzate, che mantengono una distribuzione dimensionale molto stretta, vengono fatte confluire all'interno della camera di essiccamento. In questa camera è presente una controcorrente d'aria calda di temperatura compresa tra i 160 ed i 400

°C.¹³¹ Le goccioline si asciugano rapidamente, producendo le nano particelle solide. Per recuperare il particolato più fine viene aggiunto un collettore elettrostatico che sfrutta la carica superficiale delle particelle essiccate, che vengono deflesse dalla generazione di un campo elettrico ad alto voltaggio (16 kV a bassa corrente) applicato a un tubo di raccolta cilindrico, mantenendo uno stato di bassa energia tra il cilindro e le punte del collettore.

3. *Freeze-drying*: Questa tecnica può essere divisa in 3 diverse fasi: atomizzazione della soluzione che contiene i cationi desiderati in piccole gocce, fase di congelamento ed infine essiccamento sotto vuoto per sublimazione del solvente. Il congelamento deve essere realizzato il più rapidamente possibile, per preservare l'omogeneità della soluzione. Il metodo più comune e più efficiente prevede la spruzzatura della soluzione in azoto liquido.¹³²

4. *Sintesi idrotermale*: questo processo permette la sintesi diretta di ossidi, anche complessi, ed un controllo ottimale dell'omogeneità delle polveri prodotte.

Alcuni studi mostrano come con tale tecnica sia possibile produrre polveri di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una purezza chimica del 99.98%, una morfologia equiassica, bassi livelli di aggregazione ed una ridotta distribuzione dimensionale delle particelle.¹³³

La sintesi suddetta consiste in un trattamento termico (ad una temperatura compresa tra i 100 ed i 400°C) e sotto pressione dei vari reagenti, costituiti da sali, ossidi, idrossidi.¹³⁴

La forma e la dimensione delle nanoparticelle possono essere controllate variando parametri quali pH, solventi, concentrazione degli ioni ed ottimizzando le condizioni di processo (temperatura, durata, modalità di agitazione).

Questo metodo permette di produrre di nanopolveri di allumina anche nell'ordine di 10-40 nm.¹³⁵

5. *Processo "sol-gel"*. Il principale vantaggio di questa tecnica, ampiamente riportata in letteratura,^{136, 137, 138} è quello di poter produrre polveri di elevata purezza ed omogeneità. Si tratta di un procedimento in grado di produrre ossidi ceramici partendo da una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido, detta "sol". Questa massa di particelle viene sottoposta ad idrolisi e polimerizzazione e trasformata in un "gel" il quale è poi a sua volta essiccato e trattato termicamente.¹³⁹ Questa tecnica è purtroppo utilizzabile solo per produrre piccoli quantitativi di nanoparticelle. Nel corso degli ultimi anni sono stati fatti grandi sforzi per affinare questa tecnica e per ridurre i costi di produzione delle nano-polveri di allumina.¹⁴⁰

I metodi liquido-chimici prevedono la precipitazione di un solido da una soluzione o la conversione chimica di una dispersione colloidale in un corpo gelatinoso ("sol-gel technique").

I metodi di sintesi ad alta temperatura sono molteplici ed includono: tecniche di evaporazione/condensazione, tecniche di aerosol e sintesi in fiamma. La sintesi ad alta temperatura consente di ottenere materiali sintetizzati di elevata qualità sia dal punto di vista della purezza che da quello del controllo delle dimensioni dei grani. Nel processo di sintesi alla fiamma possono essere impiegati due metodi per iniettare il precursore: in fase omogenea attraverso un sistema di evaporazione a temperatura controllata oppure, in forma liquida, tramite uno spray. L'utilizzo di uno spray permette di usare diversi i tipi di precursori e rappresenta una tecnica abbastanza recente. Tali metodi vengono invece comunemente impiegati nell'approccio di tipo bottom-up (Fig. 37).

Il più grande limite dell'approccio top-down sono le imperfezioni superficiali ed i significativi danni indotti a livello cristallografico prodotti nel corso del "ball-milling". Nonostante la presenza di tali difetti, questo metodo continuerà a svolgere un ruolo importante in tutti quei campi dove la perfezione delle particelle non riveste un ruolo chiave. Per tale motivo l'approccio bottom-up attualmente risulta quello più largamente utilizzato nella fabbricazione dei materiali nanostrutturati.

È importante sottolineare come i materiali prodotti possono avere proprietà significativamente diverse, a seconda del percorso scelto per produrli.^{141,142}

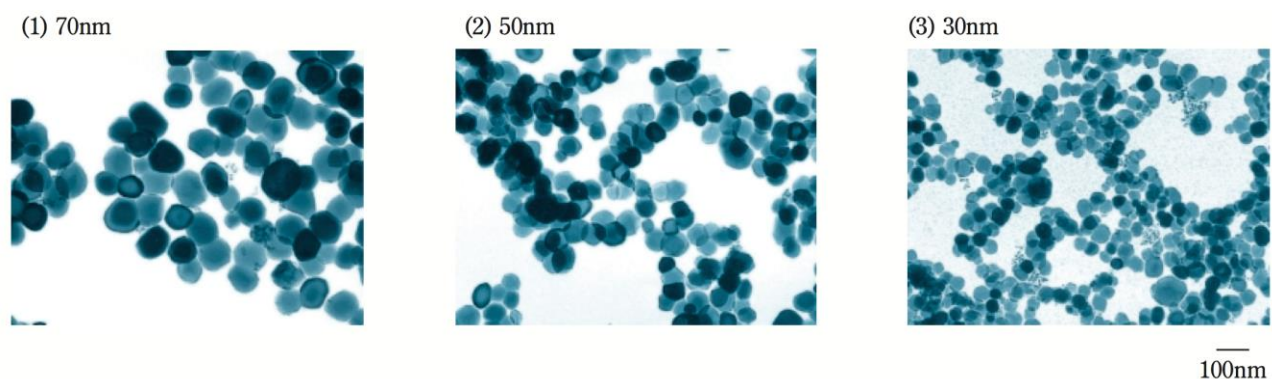


Figura 37: Immagini al TEM di nano particelle di α allumina realizzate con approccio bottom-up. Tratte da "Development of New High-Purity Alumina" Sumitomo Chemical Co., Ltd., vol. 2007-I, pagina 4.

Metodi che prevedono l'impiego di aerosol

Questi metodi sono molto versatili e permettono di produrre diversi tipi di polveri. La formazione della fase vapore avviene di solito in reattori ad elevate temperature.

Queste tecniche permettono di produrre potenzialmente grandi quantità di nanopolveri ed hanno contribuito sensibilmente alla riduzione dei costi di produzione.

In questi metodi di sintesi, la formazione di nanoparticelle inizia quando è raggiunto un grado sufficiente di sovrasaturazione dei prodotti condensabili in fase vapore. Una volta che ha inizio la nucleazione, avviene una rapida crescita delle particelle per coalescenza/coagulazione, piuttosto che ulteriormente nucleazione.

Tra le queste tecniche ricordiamo:

- *Pirolisi di spray alla fiamma (Flame spray pyrolysis)*: con questo metodo, una soluzione viene vaporizzata all'interno di un reattore continuo, dove entra in contatto con una fiamma che promuove una reazione chimica di ossidazione. Le particelle ossidate vengono raccolte all'altro estremo del reattore, dove si condensano e coagulano. Con questa tecnica vengono prodotti soprattutto ossidi metallici, come TiO_2 e Al_2O_3 . La dimensione tipica delle particelle è nel range 20-50nm.^{143,144} Per dare un'idea della capacità produttiva di questa tecnica basta ricordare che il volume di produzione annuale è di diversi milioni di tonnellate e che la velocità di produzione è nell'ordine di 100 tonnellate al giorno.¹⁴⁵ Questo metodo di sintesi, rispetto a quelli per via umida, offre anche l'ulteriore vantaggio di non richiedere la successiva calcinazione delle polveri per ottenere la fase cristallina desiderata.
- *Pirolisi a laser (Laser induced pyrolysis)*: questa tecnica è simile alla precedente, ma la reazione in fase vapore viene innescata da un laser ad alta intensità. La tecnica di pirolisi laser CO_2 è generalmente classificata come un processo di sintesi in fase vapore per la produzione di nanoparticelle. Con questa tecnica possono essere preparati diversi tipi di nanopolveri con dimensione media nel range 5-60 nm, compresa l'allumina.^{146,147}
- *Pirolisi di plasma a induzione (Induction plasma pyrolysis)*: con questa tecnica, un plasma di induzione (generato con radiofrequenza) ad alta temperatura viene impiegato per vaporizzare una sostanza chimica (spesso un ossido metallico oppure una polvere ceramica) che forma particelle nella nanoscala. Queste particelle vengono in seguito raffreddate con un gas inerte o reattivo. La scelta dei gas (Ar-He , Ar-H_2 , Ar-N_2 , Ar-O_2) impiegati in tale tecnica è determinata dalla chimica di trasformazione, vale a dire, se il processo richiede una ambiente riduttivo o ossidativo o di altro tipo. Questa tecnica risulta poco produttiva rispetto alle altre in quanto è possibile produrre al massimo qualche chilo di nanoparticelle per ora. Le particelle prodotte si trovano nel range 10-50nm.¹⁴⁸

3.3 Materiali ceramici policristallini nano-strutturati in campo dentale

Negli ultimi 15 anni i materiali ceramici sono stati utilizzati sempre più diffusamente in odontoiatria per le loro eccellenti proprietà estetiche e meccaniche. Questa maggiore diffusione si spiega anche con i dubbi che sono sopraggiunti sull'assoluta biocompatibilità delle leghe metalliche utilizzate fino ad ora. Inoltre non devono essere trascurati i continui miglioramenti che si sono verificati nel campo dei materiali ceramici con l'introduzione sul mercato di nuovi materiali e lo sviluppo di quelli già esistenti. La fabbricazione di materiali ceramici nanostrutturati è diventato uno dei principali obiettivi dei ricercatori nell'ottica di raggiungere un ulteriore miglioramento delle proprietà meccaniche ed estetiche. Una revisione della letteratura di Cain et al.¹⁴⁹ ha riassunto i vantaggi dell'utilizzo dei materiali ceramici nanostrutturati. La riduzione della granulometria porta ad un miglioramento della resistenza per la presenza di difetti molto piccoli. Ulteriori vantaggi comprendono: 1) un risparmio energetico grazie ai tempi di sinterizzazione più brevi ed alle temperature più basse richieste, 2) la possibilità di produrre materiali ceramici trasparenti in virtù del ridotto scattering della luce e 3) una migliorata lucidabilità delle superfici ceramiche. Negli ultimi anni, i materiali ceramici avanzati nanostrutturati sono stati utilizzati in neurochirurgia per produrre prototipi trasparenti di protesi della teca cranica al fine di evitare craniotomie ripetute di controllo dopo interventi chirurgici.¹⁵⁰ L'allumina nanostrutturata in forma di fibre e sfere è stata proposta come materiale per impianti ortopedici (protesi d'anca) con lo scopo di riprodurre la struttura ossea naturale con un approccio biomimetico. L'applicazione di una zirconia nanostrutturata e di nanocompositi ceramici come materiale per la fabbricazione di protesi sembrerebbe in grado di ridurre notevolmente l'attrito e l'usura ed aumentare la stabilità, l'affidabilità e la durata delle protesi nel loro complesso.¹⁵¹

Fino ad oggi, poco è stato scritto sui materiali ceramici con struttura nanometrica utilizzati in odontoiatria.¹⁵²

3.4 Caratteristiche della zirconia nanostrutturata

Proprietà ottiche

La traslucenza dei materiali ceramici è un fattore chiave per realizzare protesi dentali con un'estetica adeguata.¹⁵³ La traslucenza dei materiali ceramici per uso dentale è fortemente dipendente dallo scattering della luce. La dispersione è dovuta a diversi fattori: natura chimica, contenuto cristallino, vuoti e porosità, quantità e dimensione dei cristalli rispetto alla lunghezza d'onda della luce incidente.¹⁵⁴ Per questo motivo, i materiali ceramici policristallini, che sono caratterizzati da un intenso effetto di scattering, assumono un aspetto opaco. Casolco et al.¹⁵⁵ hanno recentemente dimostrato che la traslucenza della zirconia parzialmente stabilizzata può essere migliorata significativamente limitando, nel materiale densamente sinterizzato, la dimensione finale dei grani a 55 nm. Questo fenomeno, che non è stato ancora completamente spiegato, è probabilmente dovuto al fatto che i cristalli di dimensioni più piccole della lunghezza d'onda della luce visibile (400-700 nm) non dovrebbero ostacolare in modo significativo il passaggio della luce. Wang et al.¹⁵⁶ hanno valutato l'influenza di quattro diversi heating rate sulle proprietà meccaniche ed ottiche di una zirconia nanostrutturata stabilizzata con Ittrio. Gli Autori hanno trovato un miglioramento delle proprietà ottiche applicando gli heating rate più elevati mentre non hanno trovato differenze tra i gruppi per quanto riguarda le proprietà meccaniche. Il controllo della temperatura di sinterizzazione finale svolge un ruolo chiave nel migliorare la trasparenza dei materiali ceramici sinterizzati. Proveni di zirconia nanometrica (Y-TZP) sinterizzata ad una temperatura di 1500 °C, con un heating rate di 200°C/h, sono stati in grado di raggiungere alte densità teoriche e migliori proprietà ottiche di quelli sinterizzati a temperature più basse (1350°C).¹⁵⁷ Altri studi hanno valutato l'influenza dell'aggiunta di allumina sulla densità relativa e sulla trasmittanza di campioni compositi nanostrutturati zirconia/allumina. L'aumento della percentuale di allumina fra lo 0 ed il 10% provoca una progressiva diminuzione della densità teorica e della trasmittanza del materiale ceramico composito. Questo risultato può essere spiegato con la grande differenza tra l'indice di rifrazione delle particelle e della matrice che induce una dispersione elevata ed una diminuzione della trasmittanza.¹⁵⁸ La diminuzione della trasmittanza, però, è anche il risultato della riduzione della densità teorica poiché una maggiore quantità di porosità residua può influenzare la traslucenza.¹⁵⁹

Proprietà meccaniche

La zirconia nanostrutturata è stata proposta come materiale in odontoiatria in virtù dell'elevata tenacità alla frattura, resistenza all'usura e biocompatibilità.¹⁶⁰ Le proprietà meccaniche della zirconia dipendono fortemente dalla granulometria. La resistenza a flessione varia tra 800 e 1200 MPa, un valore molto più alto di quello di altre ceramiche microstrutturate.¹⁶¹ La tenacità alla frattura è nel range 8-10 MPa·m^{1/2}. Una simile tenacità può essere spiegata con la trasformazione di fase (da tetragonale a monoclina) indotta dalle sollecitazioni meccaniche.¹⁶² Questa transizione di fase è accompagnata da un'espansione volumetrica (circa del 4-5%) che tende ad impedire la propagazione delle cricche. D'altra parte, un aumento del contenuto di fase monoclina oltre un certo limite, provoca comunque un decadimento della tenacità e della resistenza a flessione del materiale. Infatti la fase monoclina ha proprietà meccaniche inferiori a quelle della fase tetragonale. Dimensioni dei grani inferiori ad 1 µm rallentano la velocità della trasformazione di fase.¹⁶³ Quando le dimensioni delle particelle sono inferiori a 0.2 µm, la trasformazione di fase della zirconia è inibita e si assiste ad una diminuzione della tenacità a frattura.¹⁶⁴ Tuttavia Silva et al.¹⁶⁵ hanno riportato una tenacità superiore al 20% di una zirconia nanostrutturata rispetto a quella microstrutturata. Questo risultato può essere in parte spiegato dalla presenza di un minor numero di difetti nel materiale ceramico nanostrutturato. Risultati simili sono stati ottenuti anche da Claudinei dos Santos et al. .¹⁶⁶ Altri Autori¹⁶⁷ hanno valutato l'effetto di diversi pH e di diverse concentrazioni di fluoruri su una zirconia nanostrutturata (ZrHP-nano, ProtMat) immersa in saliva artificiale. Questi Autori hanno osservato, per la zirconia nanostrutturata, una diminuzione della durezza superiore a quella misurata per la microstrutturata. Inoltre, dopo 60 giorni di immersione in una saliva a pH 2 contenente 1000 ppm di fluoruri, i campioni nanostrutturati mostravano una trasformazione di fase completa. Questo risultato potrebbe essere correlato al fatto che l'utilizzo di nanoparticelle, determinando un aumento esponenziale della superficie, causerebbe una maggiore sensibilità di zirconia alla degradazione chimica.

Tecniche di formatura

Diverse tecniche di formatura sono state proposte per i materiali ceramici nanostrutturati come possibili alternative alla pressatura isostatica a freddo, ampiamente utilizzata industrialmente per l'Y-TZP micro-strutturata.^{168,169}

La compattazione magnetica pulsata di nanopolveri ceramiche suggerita da Park et al.¹⁷⁰, è una delle più recenti innovazioni. Questa tecnica di formatura prevede che una corrente elettrica ad impulsi venga trasformata in un impulso meccanico in grado di

compattare le nanopolveri. Tale tecnica, applicando alle polveri un'elevata pressione (fino a 5 GPa) per un breve periodo di tempo (circa 500 ms), può produrre blocchi di ossido di zirconio allo stato verde con una densità teorica vicina al 60%.

I blocchi di zirconia prodotti in questo modo hanno mostrato una buona lavorabilità con i sistemi CAD-CAM dentali. Nonostante queste tecniche di formatura consentano di ottenere blocchi di materiale allo stato verde con un'elevata densità, deve essere considerato l'alto costo di produzione. Per questo motivo, hanno suscitato interesse tecniche di formatura più economiche come il colaggio. Questa procedura, partendo da una nanosospensione di zirconia stabilizzata, ha permesso di ottenere cilindri di zirconia nanometrica per uso dentale, con una densità allo stato verde del 50% e con una densità del 98% dopo sinterizzazione.^{171,172}

Brevetti sulla zirconia dentale nanostrutturata

L'analisi del numero e del tipo di brevetti permette di misurare l'utilità e l'importanza di un'innovazione in odontoiatria e fornisce una mappa delle connessioni che si stabiliscono tra brevetti successivi. L'importanza crescente dei nanomateriali in odontoiatria è confermata dal crescente numero di brevetti. La ricerca attuale sembra orientata a sfruttare la maggiore capacità di osteointegrazione degli impianti realizzati con la zirconia nanostrutturata rispetto agli impianti tradizionali.^{173,174} Ulteriori sforzi sono stati concentrati su nuovi modi per colorare la zirconia nanostrutturata.¹⁷⁵

Zirconia nano strutturata per il campo dentale attualmente in commercio

Recentemente i laboratori Glidewell (Newport Beach, USA) hanno sviluppato BruxZir, una zirconia nanostrutturata dotata di una resistenza a flessione di 1465 MPa.

Nel 2011, la ProtMat Materiais Avançados (Guaratinguetá, SP, Brasil) ha iniziato a produrre nano-ZrHP, una zirconia nanostrutturata espressamente concepita per l'uso dentale. ZrHP-nano è caratterizzata da una dimensione media dei grani pari a circa 150 nm ed il processo di sinterizzazione richiede solo due ore ad una temperatura di circa 1550 °C. La resistenza a flessione raggiunge i 1200 MPa mentre la tenacità è di 11.0 MPa·m^{1/2}.¹⁷⁶

Lo sviluppo di materiali ceramici nanostrutturati rappresenta una delle possibili soluzioni per ridurre quello che è il principale limite dei materiali ceramici: la bassa tenacità. La chiave per riuscire ad ottenere materiali ceramici policristallini è quella di lavorare con polveri nanometriche non agglomerate e di riuscire ad ottimizzare il processo di sinterizzazione che è fortemente influenzato dalla temperatura massima raggiunta.¹⁷⁷

3.5 Caratteristiche dei compositi nanostrutturati

Resistenza all'LTD

Alla fine degli anni '90 è stato sviluppato in Giappone un nanocomposito ceramico lanciato da Panasonic Electric Works con il nome di NanoZr. Questo nanocomposito era costituito da una matrice di TZP stabilizzata con una concentrazione molare del 10% di CeO_2 e dal 30% in volume di Al_2O_3 come seconda fase. La sua caratteristica nanostruttura è stata progettata in modo che molte particelle di Al_2O_3 di 10-100nm fossero intrappolate all'interno dei grani di ZrO_2 , e che molte particelle di 10 nm di ZrO_2 fossero intrappolate all'interno dei grani di Al_2O_3 .¹⁷⁸ Questa particolare nanostruttura conferisce proprietà uniche al materiale.

Alcuni Autori¹⁷⁹ hanno mostrato una suscettibilità inferiore all'LTD dei nanocompositi Ce-TZP/Al. Tanaka et al.¹⁸⁰ hanno trovato, dopo un invecchiamento idrotermale condotto in autoclave per 18 ore a 121°C, solo una leggera variazione nel contenuto di fase monoclinica in un nanocomposito Ce-TZP/Al mentre nell'Y-TZP tali contenuti hanno raggiunto il 25.3%. Ban et al.¹⁸¹ hanno eseguito una prova di invecchiamento di 14 giorni in autoclave a 120 °C su Y-TZP e NanoZr. Dopo questa prova, gli Autori hanno riportato un aumento nel contenuto di fase monoclinica dal 3.8% al 75.5% in una Y-TZP mentre nessun cambiamento in quello di NanoZr. Inoltre, dopo l'invecchiamento, non hanno trovato alcuna riduzione della resistenza a flessione di NanoZr mentre quella di Y-TZP è diminuita del 17%. Uno dei principali inconvenienti associati all'uso di CeO_2 come stabilizzante, è il colore che questo conferisce alle polveri di ossido che variano dal giallo chiaro al quasi brunoastro.¹⁸²

Nawa et al.¹⁸³ hanno sviluppato nel 1998 nanocomposito Ce-TZP/ Al_2O_3 con l'obiettivo di creare un materiale che non fosse soggetto all'LTD (degradazione a bassa temperatura). La ricerca condotta su questo nanocomposito ceramico ha permesso di ottenere un materiale con una resistenza alla frattura di 950 MPa ed una tenacità a frattura pari a $18.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.^{184,185} Il modulo di elasticità della Y-TZP (215 GPa) sarebbe invece superiore a quello del composito Ce-TZP/Al (170 GPa). Per questo motivo, Chevalier et al.¹⁸⁶ hanno sostenuto che attualmente i nanocompositi Ce-TZP/Al rappresentano il miglior compromesso tra resistenza e tenacità. Questo comportamento meccanico favorevole è dovuto a diversi fattori: la scarsa tendenza a trasformazione di fase $t \rightarrow m$, la diminuzione dei difetti derivante dalla riduzione delle dimensioni dei grani ed il crack bridging (la cricca viene deviata in seguito a frattura dalla fase secondaria di rinforzo).¹⁸⁷

Contrariamente a quanto avviene per la zirconia micrometrica, la trasformazione di fase nei compositi nanostrutturati risulta essere solo minimamente influenzata dalla

levigatura e lucidatura. Alla luce delle proprietà meccaniche superiori del nanocomposito Ce-TZP/Al Omori et al.¹⁸⁸ hanno proposto, secondo il concetto di odontoiatria minimamente invasiva, di realizzare frameworks di protesi fisse con uno spessore di soli 0.3 mm su molari. Gli Autori hanno dimostrato che la resistenza alla frattura di queste sottostrutture era paragonabile a quella delle sottostrutture di 0.5 mm in zirconia micrometrica.

Inoltre, le sottostrutture dello spessore di 0.3 mm mostravano pattern di frattura più favorevoli con linee di frattura limitate alla zona di applicazione del carico. I materiali ceramici progettati per uso biomedicale non solo richiedono proprietà meccaniche elevate ma, soprattutto, che queste proprietà vengano mantenute nel tempo. Per questo motivo, numerosi studi hanno valutato l'effetto di differenti tipi di invecchiamento sulle proprietà meccaniche di bioceramici nanostrutturati. Una delle proprietà più studiate dai ricercatori è senza dubbio l'effetto dell'invecchiamento sulla resistenza all'usura. Tanaka et al.¹⁸⁹ hanno valutato gli effetti, sia in vivo (impianto in tibie di coniglio) che in vitro (trattamento in autoclave oppure stoccaggio in soluzione salina fisiologica), dell'invecchiamento sulla stabilità della fase tetragonale di un nanocomposito Ce-TZP/Al₂O₃ e di Y-TZP. Dopo prove di invecchiamento, il nanocomposito Ce-TZP/Al₂O₃ ha mostrato una notevole stabilità della fase tetragonale, senza nessuna alterazione della qualità superficiale. Questo nanocomposito ha anche dimostrato una notevole resistenza all'usura, indipendentemente dalle condizioni di invecchiamento. Al contrario, le prove di invecchiamento condotte su Y-TZP hanno determinato un contenuto di fase monoclina vicino all'80% ed un aumento dell'usura. La maggiore resistenza ai cicli termici dei nano compositi Ce-TZP/Al₂O₃ (NanoZr) rispetto alla zirconia stabilizzata con Ittrio è stata confermata recentemente anche da Perdigao et al. .¹⁹⁰ Anche il meccanismo di usura delle ceramiche nanometriche è diverso da quello della micrometrica. Nel caso della zirconia nanometrica, avviene per deformazione plastica, mentre in quello della micrometrica per rottura fragile ed usura abrasiva. Li et al.¹⁹¹ hanno sottolineato come, in generale, tutte le proprietà meccaniche della zirconia nanostrutturata migliorino rispetto a quelle della zirconia micrometrica. Pertanto questi Autori hanno suggerito l'uso di ossido di zirconio nanostrutturato come materiale per il campo dentale. L'effetto dell'LTD sulle proprietà meccaniche dei nanocompositi ceramici è stato studiato confrontando la resistenza alla flessione biassiale ed il contenuto di zirconia monoclina all'interno di NanoZr e all'interno di una YTZP convenzionale, prima e dopo invecchiamento. Mentre all'interno NanoZr il contenuto di fase monoclina rimane pressoché invariato (dal 4.8 al 5.5% in volume), nell' YTZP convenzionale l'aumento è molto più pronunciato (da 0.3 vol% al 49.9% in volume). Allo stesso modo, la resistenza alla flessione biassiale della NanoZr è solo minimamente ridotta (da 1422 MPa a 1371 MPa), mentre quella della Y-

TZP micrometrica subisce una diminuzione superiore (da 1046 MPa a 892 MPa).¹⁹² Ban et al.¹⁹³ hanno dimostrato come anche la colorazione superficiale che viene applicata ai restauri zirconia per riprodurre il colore dei denti naturali, possa influenzare la resistenza a flessione e la tenacità della zirconia convenzionale, ma non quelle dei nanocompositi.

A causa dell'elevata resistenza, NanoZr sembrerebbe adatta per la produzione di impianti dentali. Per questo motivo è stato valutato l'effetto di alcuni trattamenti superficiali (sabbiatura ed attacco acido), necessari per promuovere l'osteointegrazione, sulla resistenza a fatica ciclica di NanoZr e dell'Y-TZP microstrutturata. Gli Autori hanno scoperto che la resistenza alla flessione biassiale dopo fatica ciclica di NanoZr era doppia (667MPa) rispetto a quella richiesta dalle specifiche ISO 13356 per impianti Y-TZP (320 MPa) ed hanno concluso che era possibile ipotizzare l'utilizzo di NanoZr come materiale per la produzione di impianti dentali.¹⁹⁴ L'effetto della sabbiatura con ossido di alluminio e particelle di SiC sulle proprietà meccaniche della zirconia è stato oggetto di numerosi studi che hanno fornito risultati contrastanti.^{195,196} Sato et al.¹⁹⁷ hanno studiato l'effetto di sabbiatura e ricottura parziale sulla resistenza alla flessione biassiale di una Y-TZP convenzionale e di un nanocomposito TZP/ Al_2O_3 stabilizzato con ceria. Dopo la sabbiatura il nanocomposito ha mostrato un contenuto di fase monoclina ed una resistenza alla flessione biassiale superiore a quella di Y-TZP. La ricottura ha invece comportato una riduzione della fase monoclina ed una diminuzione della resistenza alla flessione biassiale. La spettroscopia Raman ha permesso di rilevare che la profondità di trasformazione di fase indotta dalla sabbiatura è limitata a 10 μm e che dipendeva dal tipo di particelle. Gli Autori hanno ipotizzato che l'aumento della quantità di fase monoclina dopo la sabbiatura, con conseguente dilatazione dei grani, aveva indotto una sollecitazione in compressione sulla superficie del nanocomposito.

Studi clinici

Fino ad oggi esiste solo uno studio clinico sull'utilizzo dei materiali ceramici nanostrutturati in odontoiatria. Philipp et al.¹⁹⁸ hanno riportato risultati promettenti, ad 1 anno, di protesi fisse di 3 elementi realizzate utilizzando un nanocomposito Ce-TZP /Al come materiale per la sottostruttura. Dopo un anno, non si erano verificate rotture della sottostruttura e neppure chipping o fratture del materiale ceramico di rivestimento.

Radiopacità

La radiopacità è un parametro fondamentale per valutare il successo clinico dei restauri dentali. Una radiopacità adeguata permette infatti di diagnosticare carie secondarie e di valutare la precisione marginale del restauro protesico. Idealmente dovrebbero essere utilizzati materiali con una radiopacità maggiore di quella dei tessuti dentali. La zirconia mostra un'elevata radiopacità, paragonabile a quella dei metalli, ma sostanziali differenze possono essere trovate a seconda del tipo di materiale ceramico preso in esame. Okuda et al.¹⁹⁹ hanno confrontato la radiopacità di alcuni materiali per restauri dentali in ceramica (NanoZr, Y-TZP e allumina) con quella del titanio commercialmente puro (CPTI) e dell'alluminio. La radiopacità dei materiali testati è stata classificata nel seguente ordine decrescente: Y-TZP > NanoZr >> CPTI >> alluminio > allumina. Il risultato ottenuto da NanoZr potrebbe essere spiegato considerando il contenuto di allumina del 30% in volume che determina una densità leggermente inferiore a quella della zirconia.

4. Proprietà delle sospensioni ceramiche

4.1 Pressupposti del lavoro: perchè utilizzare nanosospensioni.

L'introduzione di materiali ceramici nanostrutturati, pur consentendo un possibile miglioramento delle proprietà ottiche e meccaniche dei materiali, ha iniziato a sollevare dubbi circa la sicurezza per gli operatori coinvolti nella filiera produttiva. Recenti lavori²⁰⁰ mostrano come l'esposizione alle nano-polveri possa rappresentare un potenziale rischio per la salute degli operatori che si trovano a maneggiarle.

Le nano-particelle hanno effetti genotossico-ossidativi e citotossici a livello cellulare mentre, a livello sistemico, determinano danni a livello dei sistemi respiratori, cutanei, cardiovascolari, immunitario e del sistema nervoso centrale. Molti studi evidenziano come il polmone rappresenti il "principale organo bersaglio" degli effetti tossici dei nanomateriali.²⁰¹

Per tale motivo l'INAIL (Istituto nazionale per l'assicurazione contro gli infortuni sul lavoro) ha redatto nel 2011 un libro bianco dei nanomateriali dal titolo "L'esposizione a nanomateriali ingegnerizzati e gli effetti sulla salute e sicurezza nei luoghi di lavoro".²⁰² In questo volume l' INAIL sottolinea la crescente importanza delle nanotecnologie e dei nano materiali, fornendo alcuni dati interessanti: "entro il 2020 il 20% circa di tutti i prodotti fabbricati nel mondo impiegheranno una certa quota di nanotecnologie (stima ILO, 2010)". Mentre nel 2008 erano 400.000 i lavoratori che erano coinvolti, a livello mondiale, nel campo delle nanotecnologie, nel 2020 tale numero è destinato a raggiungere i 6 milioni; il tasso di crescita mondiale previsto è pari al 25% annuo. Secondo l'ISTAT, in Italia, si stimano più di 670.000 i lavoratori coinvolti dall'impatto delle nanotecnologie. I settori nei quali le nanotecnologie stanno assumendo un ruolo particolarmente importante comprendono: microelettronica e semiconduttori, chimica, farmaceutica e biotecnologie, energia e ambiente.

Il libro bianco suggerisce l'applicazione del principio di precauzione che prevede di "ridurre al minimo l'esposizione e ciò è possibile sia riducendo la durata dell'esposizione e/o il numero delle persone esposte, sia la concentrazione dei nanomateriali stessi, attraverso la messa in atto di idonee misure di prevenzione e protezione". Tra le misure di prevenzione e di protezione ad oggi disponibili l'INAIL sottolinea l'importanza del principio di sostituzione. In base a tale principio viene suggerito di sostituire i preparati pulviscolari con altri (sospensioni, paste, granulati, compound, ecc.) che contengano nano-particelle in matrice legata e quindi ne impediscano la diffusione nonché di sostituire le applicazioni a spruzzo con altre in grado di ridurre la formazione di aerosol (per esempio applicazione a pennello oppure

immersione).

L'impiego di nano-sospensioni ceramiche è considerato uno dei metodi più diffusi per i bassi costi e le buone proprietà che presentano i prodotti realizzati. L'impiego di nano-sospensioni con solvente acquoso ha assunto un ruolo sempre più importante soprattutto alla luce della crescente importanza della riduzione dell'inquinamento ambientale.^{203,204}

In generale, un aumento del contenuto solido ed una diminuzione della granulometria determina un aumento della viscosità della sospensione.^{205,206}

Un'elevata viscosità rende difficile la realizzazione di un manufatto allo stato verde dotato di una soddisfacente densità.

Infatti maggiore è la densità del verde, minore è il ritiro durante l'essiccamento e la sinterizzazione, e di conseguenza, più facile è ottenere provini sinterizzati esenti da cricche. La densità dei provini allo stato verde è influenzata dal contenuto solido della sospensione di partenza che deve mantenere una viscosità adeguata per poter essere utilizzabile durante il processo di formatura. Le sospensioni che vengono utilizzate per estrusione ed iniezione devono contenere grandi concentrazioni (dal 60 al 70% in volume) di solvente al fine di mantenere accettabili caratteristiche di flusso.²⁰⁷

4.2 Stabilità delle sospensioni ceramiche

Derjaguin, Landau, Vervy e Overbeek (DLVO) hanno sviluppato la teoria sulla stabilità colloidale, che attualmente rappresenta il punto di svolta della comprensione delle interazioni tra particelle colloidali e la loro tendenza all'aggregazione.^{208,209}

L'interazione tra particelle colloidali, dovuta all'effetto combinato delle forze attrattive e repulsive, è spiegata nella teoria DLVO in funzione della distanza di separazione tra le superfici delle particelle.

La teoria DLVO permette di studiare l'interazione tra due particelle in un liquido e quindi definire le condizioni di stabilità della sospensione.

Prese due particelle si definiscono la forza ed il potenziale di attrazione (agente a lunga distanza e dipendente dalle forze di Van der Waals) e di repulsione (legato all'interazione tra i doppi strati elettrici a breve distanza e che ha effetto solo per una distanza fra le particelle $R < 15 \kappa^{-1}$).

Questa teoria presuppone che le interazioni tra le particelle colloidali in una dispersione sono dovute alla risultante tra la repulsione elettrostatica (V_R) e l'attrazione di tipo London o van der Waals (V_A).

L'energia potenziale totale sulla superficie della particella (V_T) è il parametro per valutare la stabilità nel liquido disperdente.

V_T è il risultato di 3 contributi principali:

dove

$$V_T = V_S + V_R + V_A$$

V_S è l'energia potenziale dovuta all'effetto stabilizzante del solvente, solitamente trascurabile; V_R è l'energia potenziale dovuta alle interazioni repulsive tra particelle;

V_A è l'energia potenziale dovuta alle interazioni attrattive tra particelle.

L'interazione tra le due particelle dipende dalla dimensione e dalla concentrazione della soluzione presa in esame. Particelle dotate di una granulometria molto fine e sospensioni molto concentrate produrranno sospensioni con una ridotta stabilità.

La teoria presuppone che le forze di interazione possono essere ben approssimate dalla coesistenza delle forze di van der Waals e di quelle del doppio strato. Le forze di van der Waals sono attraenti e quelle del doppio strato repulsive.

Pertanto la stabilità di una soluzione colloidale,²¹⁰ spiegata con la teoria DLVO, è determinata dal bilancio fra le forze attrattive e repulsive, che entrano in gioco quando le particelle si avvicinano.

Un solido immerso in un liquido polare si carica elettricamente in superficie. La presenza di tale carica determina la formazione di una struttura denominata "doppio strato elettrico". Le cariche negative superficiali attraggono gli ioni positivi solvatati e

orientano le molecole costituenti il liquido.

Sulla superficie del solido possono pertanto essere individuati 3 diversi strati:

- a) uno strato carico negativamente;
- b) uno strato adsorbito di ioni solvatati (strato di Stern);
- c) uno strato diffuso di ioni e molecole orientate (strato di Gouy-Chapman).

All'interno del doppio strato elettrico è possibile determinare un piano di scorrimento cioè la superficie della porzione di liquido che si muove in modo solidale con la particella in caso di movimento della stessa. A tale superficie corrisponde il potenziale zeta (ζ).

Il Potenziale Zeta è funzione del pH della soluzione e può essere usato come parametro per valutare la stabilità di una soluzione colloidale in quanto permette di quantificare il grado di interazione fra le particelle. La misura del potenziale zeta, che può essere determinato sperimentalmente da misure di mobilità elettroforetica, fornisce indicazioni sulla stabilità del sistema colloidale. Se tutte le particelle in sospensione possiedono, in valore assoluto, un alto valore del potenziale Zeta esse tendono a respingersi stabilizzando il sistema colloidale.

Un valore elevato del potenziale elettrico, in corrispondenza dello stern layer, contribuisce a raggiungere una maggiore stabilità ai sistemi colloidali poichè si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle. Nel momento in cui il potenziale elettrico decresce, fuori dallo stern layer, le forze attrattive prevalgono su quelle repulsive e diventa più facile che la sospensione possa flocculare. Il fattore principale che è in grado di influenzare il Potenziale Zeta è il pH.

Sostanze diverse, in acqua, possono mostrare un comportamento acido (rilascio di H^+) oppure basico (adsorbimento di H^+) a seconda della natura chimica dei gruppi in superficie.

Il Potenziale Zeta dipende dalla densità di carica superficiale attorno alla particella. La densità di carica superficiale, a sua volta, dipende dalla concentrazione degli ioni in soluzione che hanno affinità con la superficie della particella.

Un alto valore di Potenziale Zeta è importante per prevenire l'agglomerazione delle particelle.

Il Potenziale Zeta rappresenta quindi il potenziale elettrico in corrispondenza dello slipping plane. Tale valore è influenzato da diversi fattori tra i quali: proprietà della superficie delle particelle (dimensione, carica, chimica di superficie e aggregazione) e dalla natura della soluzione (pH, forza ionica). Variazioni anche minime del pH possono determinare grosse variazioni del Potenziale Zeta (Fig. 38 e 39). Il pH per cui il potenziale ζ è nullo definisce il punto isoelettrico (*IEP = Iso Electric Point*). In questa condizione la sospensione ceramica tende a flocculare.

La reologia delle sospensioni colloidali può essere modificata in modo semplice

aggiungendo elettroliti e polimeri che sono in grado di influenzare le interazioni tra le particelle.²¹¹ Elevate densità di carica superficiale possono essere ottenute mantenendosi lontani dal punto isoelettrico (IEP) delle polveri.

Un equilibrio fra le forze attrattive e repulsive delle particelle in soluzione può essere ottenuto essenzialmente in due modi:

- 1) aggiungendo polimeri che saranno adsorbiti sulla superficie delle particelle, che schermano la carica superficiale;
- 2) modificando la composizione ionica del sistema, cioè variando la concentrazione delle specie cariche in soluzione, è possibile influenzare la stabilità della sospensione.

Le interazioni delle particelle repulsive sono comunemente ottimizzate dall'aggiunta di un disperdente opportuno (deflocculante).

Tali additivi vengono adsorbiti dalla superficie delle particelle per generare un'interazione repulsiva causata da un effetto elettrostatico o polimerico (sterico).

È importante sapere se le molecole polimeriche vengono o meno adsorbite dalle superfici delle particelle, in quanto da questo dipende se i segmenti della molecola di polimero si trovano preferenzialmente in contatto con la superficie oppure con il solvente.²¹²

A pH bassi le cariche AlOH_2^+ sono preminenti mentre per pH elevati, le superfici sono cariche negativamente per la prevalenza di AlO^- . Quindi, per la γ -allumina è di solito possibile raggiungere elevate forze repulsive "elettrostatiche" a due intervalli di pH: intorno a pH 4 e al di sopra di pH 10. Il percorso acido è di solito preferito poiché la carica netta positiva ottenuta è molto superiore a quella negativa raggiungibile a pH basico.²¹³

alpha aluminium oxide Al_2O_3	8-9
alpha iron (III) oxide (hematite) Fe_2O_3	8.4-8.5
antimony(V) oxide Sb_2O_5	<0.4 to 1.9
cerium(IV) oxide (ceria) CeO_2	6.7-8.6
chromium(III) oxide (chromia) Cr_2O_3	6.2-8.1
copper(II) oxide CuO	9.5
delta-MnO ₂ 1.5, beta-MnO ₂	7.3[5]
gamma aluminium oxide Al_2O_3	7-8
gamma iron (III) oxide (maghemite) Fe_2O_3	3.3-6.7
iron (II, III) oxide (magnetite) Fe_3O_4	6.5-6.8
lanthanum(III) oxide La_2O_3	10
lead(II) oxide PbO	10.7-11.6
magnesium oxide (magnesia) MgO	9.8-12.7
manganese(IV) oxide MnO_2	4-5
nickel(II) oxide NiO	9.9-11.3
silicon carbide (alpha) SiC	2-3.5
silicon dioxide (silica) SiO_2	1.7-3.5
silicon nitride Si_3N_4	6-7
silicon nitride Si_3N_4	9
tantalum(V) oxide, Ta_2O_5	2.7-3.0
thallium(I) oxide Tl_2O	8
tin(IV) oxide SnO_2	4-5.5
titanium(IV) oxide (rutile or anatase) TiO_2	3.9-8.2
tungsten(VI) oxide WO_3	0.2-0.5
vanadium(V) oxide (vanadia) V_2O_5	1 to 2
yttrium(III) oxide (yttria) Y_2O_3	7.2-8.9
zinc oxide ZnO	8.7-10.3
zirconium(IV) oxide (zirconia) ZrO_2	4-11

Figura 38: Potenziali Zeta di alcuni composti. Tratto da: "Isoelectric Point Determination" HORIBA Instruments, USA.

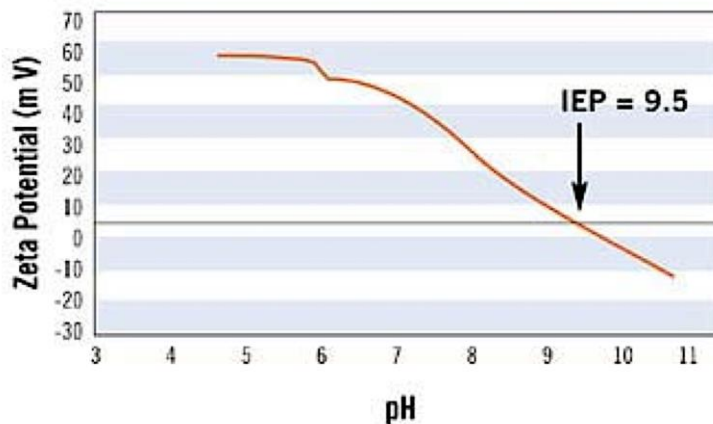


Figura 39: Esempio dell'andamento del Potenziale Zeta in funzione del pH per una sospensione di α allumina. Tratto da Prof. A. Licciulli, (2005). "Slip Casting". Corso di scienza e tecnologia dei materiali ceramici. Univesità del Salento.

4.3 Reologia delle sospensioni ceramiche

Le sospensioni sono sistemi bifasici in cui una fase solida (mezzo disperso) è finemente dispersa in una fase liquida (mezzo sospendente). Secondo la nomenclatura IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) le sospensioni sono definite come "sistemi eterogenei bifasici in cui una fase solida costituita da particelle capaci di non sedimentare, di natura non colloidale, risulta distribuita in una fase liquida continua".²¹⁴

La reologia è la disciplina che studia lo scorrimento e la deformazione dei materiali in seguito all'azione di una forza ed in relazione a:

- intensità della forza;
- durata di applicazione della forza;
- velocità di applicazione della forza.

La parola reologia, coniata da Bingham nel 1920, deriva dall'aforisma di Eraclito "panta rei" (letteralmente "tutto scorre").

Diversi prodotti di uso comune devono possedere precise caratteristiche reologiche per poterne permettere l'utilizzo. Tipici esempi sono rappresentati dai dentifrici, dallo shampoo e dall'inchiostro delle penne a sfera.

Il flusso è lo scorrimento di un materiale in cui gli elementi adiacenti che lo costituiscono si muovono in maniera relativa gli uni agli altri. Se tali elementi si muovono uno dietro l'altro o uno su l'altro, si parla di flusso di taglio (shear flow).

Viscosità di una sospensione colloidale

Le proprietà reologiche dei liquidi sono caratterizzate dalla loro viscosità, η , che può essere immaginata come la resistenza di un liquido a fluire oppure come attrito interno. Se immaginiamo un liquido confinato tra due piastre, una fissa e l'altra mobile, di area A e separate da una distanza x ed applichiamo una forza costante F al piano mobile, questo assume una velocità costante v . Se il liquido tra i piani viene tagliato ed un gradiente di velocità viene impostato, gli strati intermedi muovono con velocità intermedie.²¹⁵ La forza F (Fig. 40) tra due strati adiacenti di liquido è data da:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx}$$

$F = \eta A \dot{\gamma}$ oppure $\tau = \eta \dot{\gamma}$ (dove $\dot{\gamma}$ è lo shear-rate mentre τ è lo shear-stress cioè lo sforzo di taglio)

$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$ prende il nome di gradiente di velocità (1/s) o shear-rate.

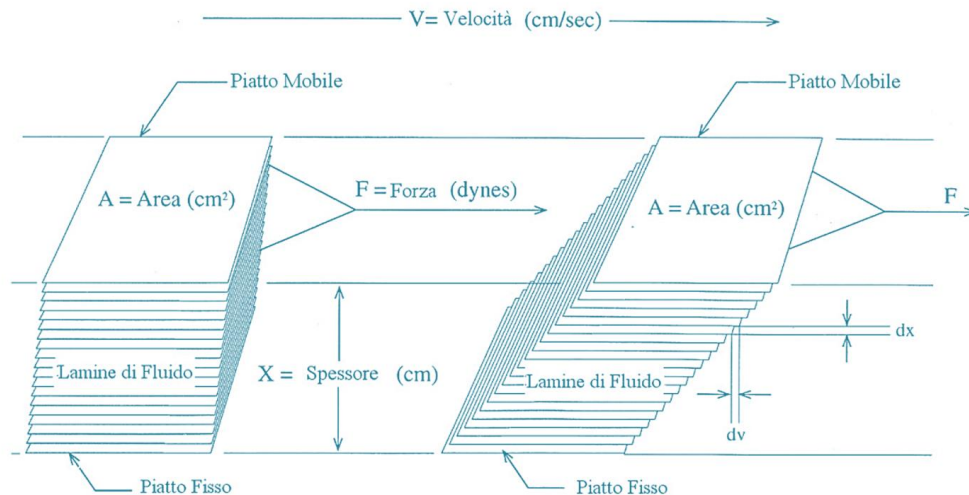


Figura 40: Forze coinvolte nella reologia delle sospensioni. Modificata da: "Corso viscosimetria" Urai, Assago (MI) www.urai.it/ftp/app/viscosimetria/corso/corso.pdf.

A = Area in cm^2 dei piani considerati.

X = distanza in cm fra il piano inferiore e superiore (spessore).

Nota: il piano superiore è mobile mentre quello inferiore resta in stato di quiete

F = forza espressa in dyne applicata al piano mobile superiore

V = velocità relativa in cm/s del piano superiore rispetto al piano inferiore in stato di quiete

Quando il piano superiore si sposta, si spostano anche gli strati interposti fra i due piani. Il piano superiore si muoverà con la maggiore velocità, il piano inferiore con la minore (zero) e gli strati intermedi con velocità intermedie. Il gradiente di velocità ($\dot{\gamma}$) dv/dx sarà costante in ogni sezione dx di fluido.

La correlazione tra shear-stress e shear-rate, che definisce l'andamento del flusso di un liquido, è mostrata attraverso un grafico che riporta τ in ordinata e dv/dt in ascissa. Tale diagramma viene definito curva di flusso. Nel caso di un fluido newtoniano la curva di flusso è una retta passante per l'origine la cui pendenza fornisce il valore della viscosità. I fluidi newtoniani, oppure i materiali classificati come tali, sono quelli la cui viscosità è indipendente dal gradiente di velocità al quale è stata misurata. Se essa viene misurata per differenti gradienti di velocità ed i risultati ottenuti si equivalgono, il materiale può essere considerato newtoniano nel campo di gradiente di velocità entro il quale sono state effettuate le misure. L'esempio per eccellenza di un fluido

newtoniano è l'acqua. Le sospensioni ceramiche poco concentrate a solvente acquoso mostrano un comportamento reologico che è molto vicino a quello del solvente (questo comportamento viene solitamente definito come "quasi Newtoniano"). Tuttavia, per molte sospensioni non esiste tale relazione lineare ed il comportamento reologico viene definito non-newtoniano.

Nella curva di viscosità è invece riportata la viscosità del fluido in funzione dello shear-rate (Fig. 41).

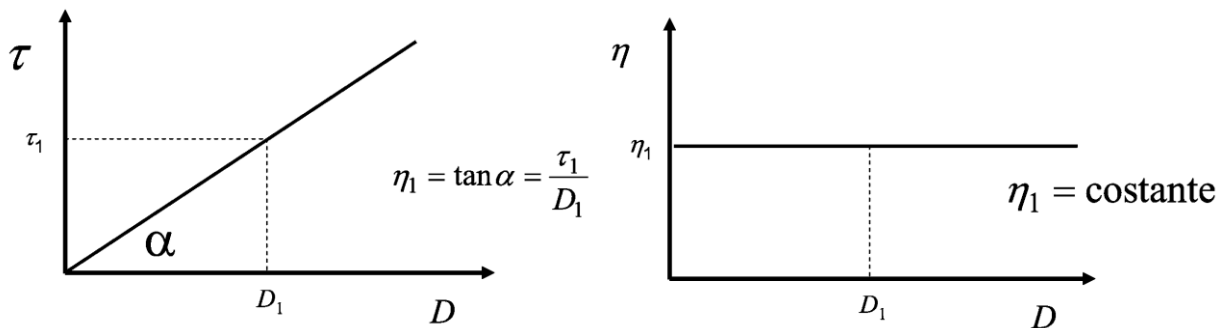


Figura 41: Esempi Curve di flusso (a sinistra) e curve di viscosità (a destra) di un fluido Newtoniano.

I fluidi non newtoniani possono essere classificati in due grandi categorie:

- 1) fluidi non newtoniani la cui viscosità risulta non essere funzione del tempo
- 2) fluidi non newtoniani la cui viscosità risulta essere funzione del tempo.²¹⁶

Fluidi nei quali la viscosità non è funzione del tempo

1) Pseudoplasticità

Molti liquidi evidenziano un'evidente diminuzione della viscosità quando lo shear-rate (gradiente di velocità) è aumentato da bassi ad alti livelli; questo fenomeno è conosciuto anche come "shear thinning". Tali liquidi prendono il nome di pseudoplastici. Se vengono effettuate delle misure con un viscosimetro a velocità di rotazione crescente per poi ritornare al valore iniziale e le letture effettuate non diminuiscono, il fluido risulta possedere una viscosità non dipendente dal tempo e viene denominato pseudoplastico (Fig. 42).

Questi fluidi evidenziano variazioni di viscosità a seconda del modo con cui essi si muovono e dalla modalità con cui si agisce su di essi per provocare il moto. Il comportamento di tali fluidi risulta inoltre reversibile. Così è possibile controllare gli effetti del moto su tali fluidi mediante la forza ad essi applicata. La viscosità risulta più alta a bassi Gradienti di Velocità e minore ad elevati Gradienti di velocità. Tipici esempi di fluidi pseudoplastici sono rappresentati da: sospensioni farmaceutiche, vernici e sospensioni ceramiche.²¹⁷

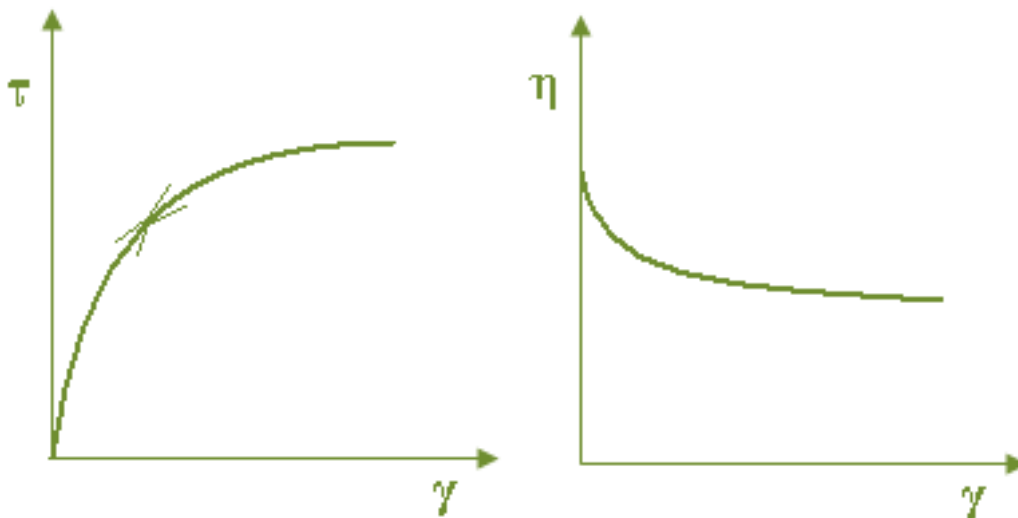


Figura 42: Curve relative al comportamento pseudoplastico di una sospensione

2) Fluidi Pseudoplastici Di Bingham (Plastici)

Se in un fluido pseudoplastico sono presenti forze intermolecolari (forze polari, forze di Van Der Waals...) che impediscono il suo moto al di sotto di un determinato valore di Sforzo di Taglio, il fluido stesso non inizierà il suo movimento fino a quando tale valore non verrà superato. Il comportamento descritto è caratteristico di quelle sospensioni concentrate in cui le particelle sono flocculate in modo da conferire una certa struttura al sistema. Le particelle adiacenti sono infatti soggette a forze di legame che devono essere vinte prima che il sistema inizi a scorrere; ne segue che il valore limite, ψ , fornisce un'indicazione sull'entità della flocculazione. Questi fluidi vengono chiamati Fluidi di Bingham. Questo fenomeno viene anche definito plasticità (Fig. 43).

All'interno di questa categoria possono essere inclusi polimeri a base di gomme naturali, dentifrici e pomate.

Il valore di sforzo di taglio per il quale un Fluido Plastico di Bingham comincia il suo moto è denominato limite di scorrimento (ψ , *Yield Stress* in lingua inglese). Questo valore assume una grande importanza anche nel caso di alcune applicazioni in campo

alimentare (es: la maionese) in quanto l'assenza di una soglia di scorrimento da superare determinerebbe la fuoriuscita spontanea dei prodotti dai loro contenitori.

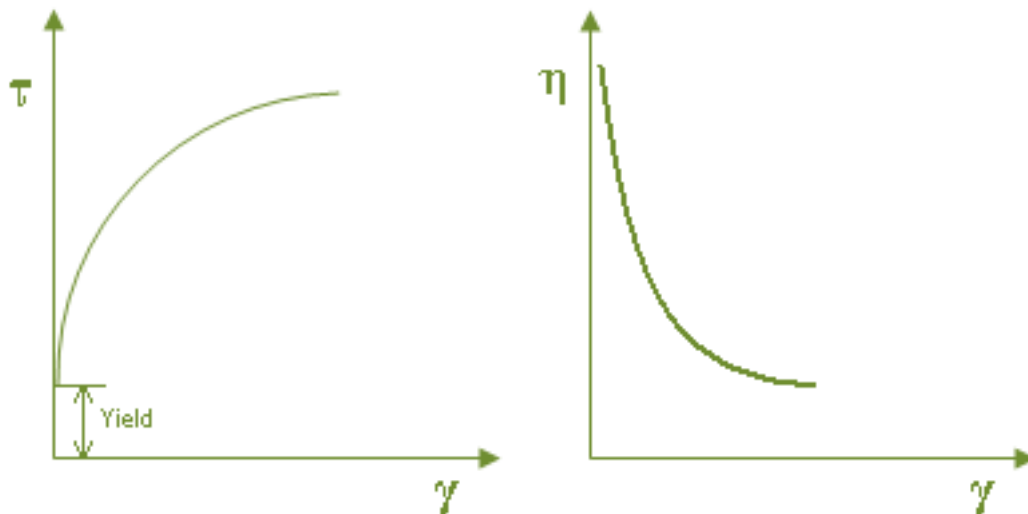


Figura 43: Curve relative al comportamento dei fluidi pseudoplastici di Bingham con soglia di scorrimento

3) Fluidi Dilatanti

I fluidi dilatanti aumentano la loro viscosità ogni volta che aumenta lo shear-rate.

Se la viscosità di un fluido è misurata da bassa ad alta velocità di rotazione ed aumenta all'aumentare della velocità (cioè all'aumentare del Gradiente di Velocità) il fluido viene classificato come Dilatante (Fig. 44). Il comportamento dilatante è caratteristico delle sospensioni molto concentrate di particelle solide (oltre il 50%) sufficientemente piccole e non flocculate. Queste particelle, allo stato di quiete sono impacchettate in misura tale da ridurre al minimo gli spazi interparticellari e la quantità di liquido trattenuta in questi spazi è appena sufficiente ad assicurare una lubrificazione che permette, a bassa velocità di taglio, un certo scorrimento. A Gradienti di Velocità relativamente bassi, le particelle in sospensione agiscono come particelle lubrificate dove la fase solida si muove in funzione del moto della fase liquida. Con l'aumentare del Gradiente di Velocità la fase solida non viene sufficientemente dispersa nella fase liquida e le particelle solide in sospensione subiscono un fenomeno di impaccamento.

Il sistema diventa quindi più viscoso in quanto il moto delle particelle determina un aumento di volume del sistema, per cui la limitata quantità di veicolo liquido non essendo sufficiente a riempire gli spazi vuoti non può più assicurare la lubrificazione necessaria a ridurre l'attrito fra particelle (responsabile dell'aumento di viscosità). Pertanto il comportamento dilatante nei liquidi è raro.²¹⁸

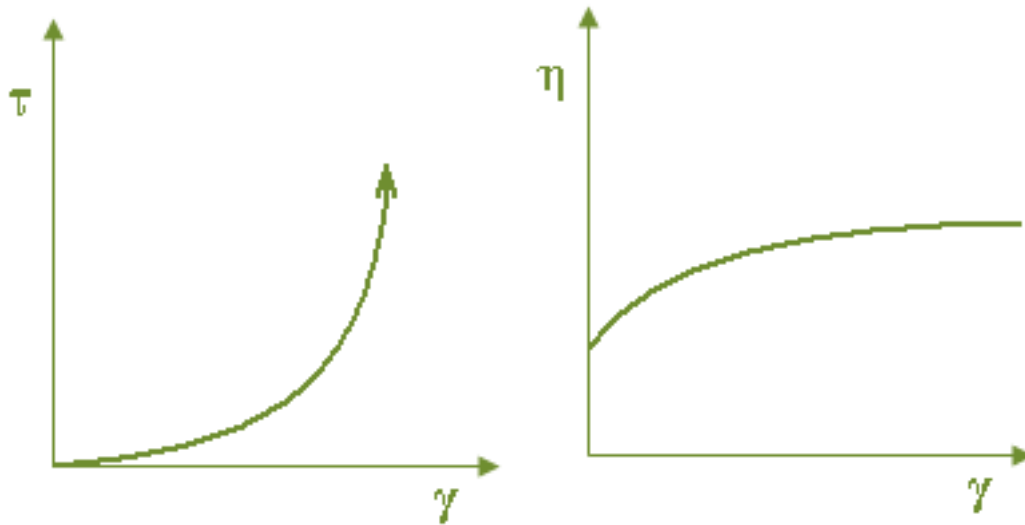


Figura 44 : Curve relative al comportamento dei fluidi dilatanti

Fluidi con viscosità dipendente dal tempo

1) Tisotropia

I fluidi tissotropici presentano caratteristiche reologiche tempo-dipendenti (Fig. 45)

La viscosità diminuisce in funzione del tempo di applicazione della sollecitazione.

Quando vengono effettuate misure di viscosità su un fluido mediante due rampe consecutive, condotte a velocità variabili, delle quali la prima è a velocità di rotazione crescente mentre la seconda a velocità decrescente, e quest'ultima presenta valori inferiori alla prima, il fluido viene definito tissotropico, e la sua viscosità varia in funzione del tempo. I fluidi tissotropici vengono spesso inclusi all'interno dei Fluidi di Bingham, in quanto evidenziano spesso una soglia di scorrimento (definito come valore di Yield Stress).

Tutte le sospensioni possiedono una propria stabilità e, in assenza di sollecitazioni, possono sedimentare. Si dovrebbe raggiungere il 100 % del recupero della struttura originale dopo un certo tempo dal termine della sollecitazione.²¹⁹

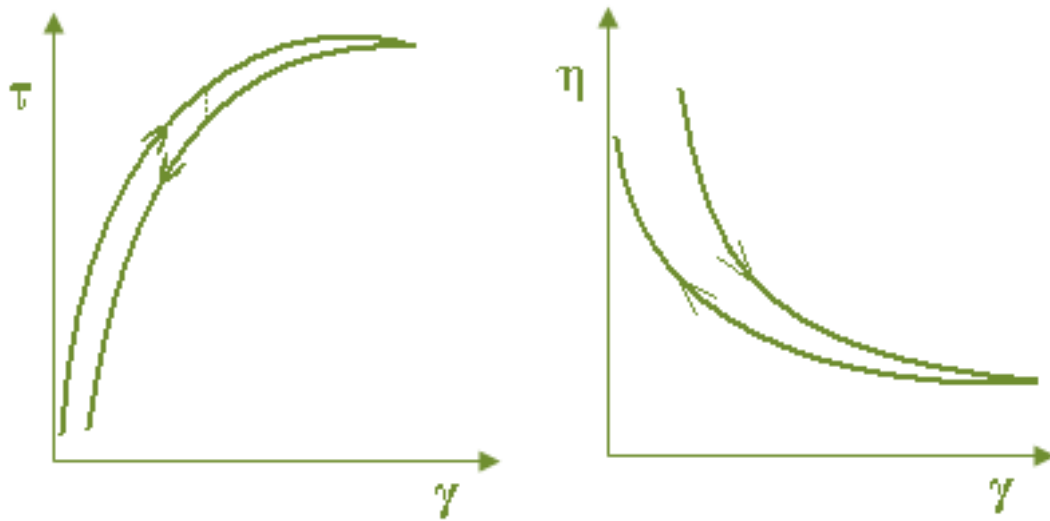


Figura 45: Curve relative al comportamento dei fluidi tissotropici

2) Reopessia

Questa categoria di fluidi presenta caratteristiche reologiche tempo-dipendenti. In particolare, nel momento in cui un fluido viene sottoposto ad un Gradiente di Velocità costante, e la sua viscosità aumenta col passare del tempo, esso viene definito Reopettico (Fig. 46). La reopessia è il comportamento opposto alla tissotropia. Se si osserva la curva di flusso di un fluido Reopettico si può notare che la curva di “ritorno” passa al di sopra della curva di “andata”. Questo fenomeno prende il nome tissotropia negativa o antitissotropia. In questi fluidi la viscosità aumenta in funzione del tempo di applicazione della sollecitazione.

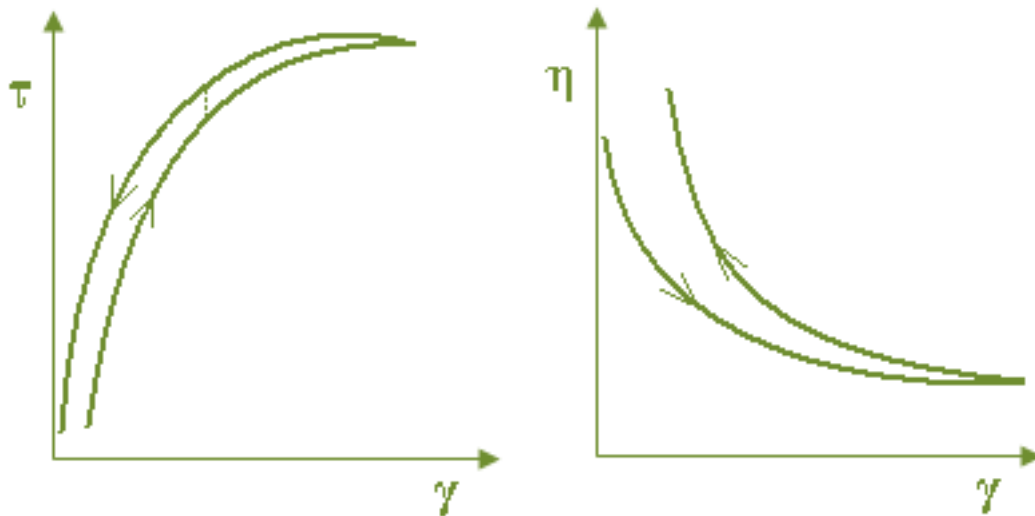


Figura 46: Curve relative al comportamento dei fluidi reopessici.

Il comportamento reologico delle sospensioni si differenzia in base alla natura fisica o chimica delle particelle sospese o del fluido sospendente. Diversi fattori sono in grado di condizionare le proprietà reologiche di una sospensione: la forma e la distribuzione delle dimensioni delle particelle, la presenza di cariche superficiali, il tipo di flusso ed il contenuto solido in volume.²²⁰

Nel campo dei materiali ceramici le sospensioni concentrate evidenziano alcune caratteristiche peculiari:

- Sono sospensioni nelle quali la distanza media di separazione tra le particelle è uguale o minore alla dimensione delle particelle stesse;
- Sono sospensioni nelle quali le interazioni tra le particelle contribuiscono significativamente alla reologia della sospensione;
- Sono sospensioni nelle quali il comportamento reologico è quello dei fluidi non newtoniani.²²¹

La tissotropia è studiata tramite l'impiego di curve di flusso di andata e ritorno. Le curve di flusso si basano sulla relazione tra lo shear stress e lo shear rate quando il campione è sottoposto ad un flusso di taglio. Sono utilizzate per la determinazione della viscosità soprattutto nel campo delle sospensioni ceramiche.

L'area compresa tra le due curve di andata e ritorno (isteresi) è in relazione con la tempo-dipendenza del materiale.

Come già descritto in precedenza, esiste anche il fenomeno opposto alla tissotropia, definito anti-tissotropia o reopessia. In questi casi la viscosità cresce con il tempo di applicazione dello stimolo e ritorna poi a valori normali a riposo. Il comportamento reopessico è molto più raro.

Molte sospensioni ceramiche mostrano un comportamento di tipo pseudoplastico, dal momento che la viscosità diminuisce all'aumentare del gradiente di velocità (shear-

rate); questo comportamento può essere definito anche come assottigliamento al taglio (shear-thinning).

Le sospensioni molto concentrate (65-70% in volume) dotate di una granulometria grossolana oppure quelle meno concentrate ma contenenti particelle submicroniche mostrano solitamente un comportamento dilatante.

Il comportamento viscoso delle sospensioni è cruciale nella lavorazione dei materiali ceramici. In una sospensione costituita da particelle con una granulometria fine, i seguenti fattori controllano la viscosità: percentuale del contenuto solido (in peso o in volume), concentrazione del deflocculante, polimeri disciolti (per esempio binders), pH, distribuzione granulometrica delle particelle e forza ionica.²²²

Gli strumenti per le analisi reologiche comprendono essenzialmente 3 tipi di strumenti:

- Viscosimetri capillari
- Viscosimetri rotazionali
- Reometri rotazionali

5. Processo di produzione

5.1 Metodi di formatura dei materiali ceramici

Attualmente esistono diversi metodi di formatura disponibili per i materiali ceramici e la scelta del metodo si basa su una serie di fattori tra i quali:

- Tipo di prestazioni meccaniche richieste.
- Tipo di caratteristiche microstrutturali richieste.
- Quantità di pezzi da produrre (costo specifico e produttività).

I costi dell'investimento iniziale possono risultare convenienti soltanto al di sopra di un numero di pezzi prodotti e commerciabili (punto di pareggio). Il punto di pareggio serve per impostare strategie a livello industriale: nel punto di pareggio i costi e i ricavi totali sono uguali ed il profitto è zero (Fig. 47).

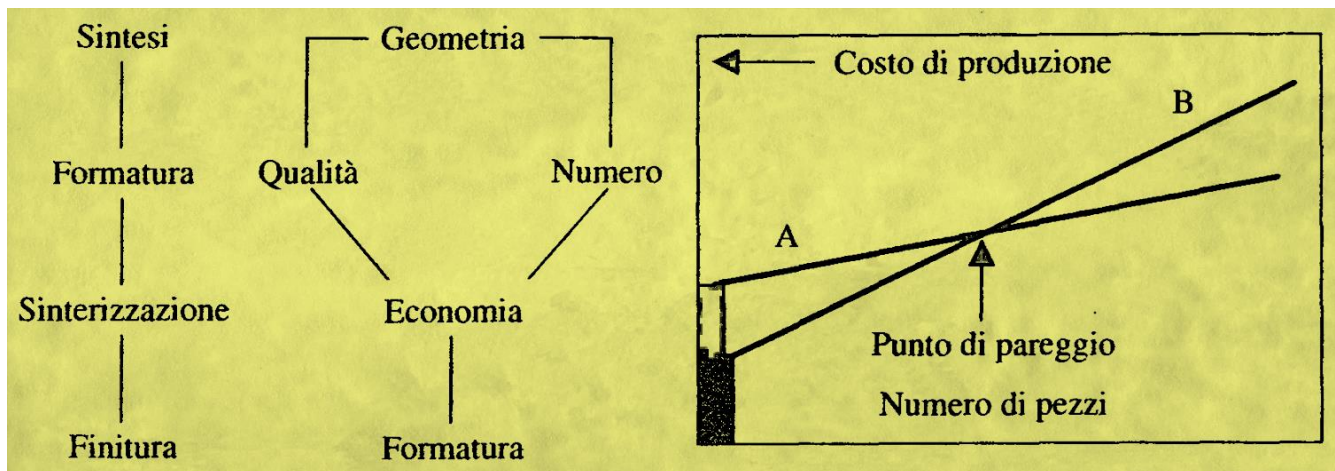


Figura 47: Fattori che influenzano la scelta del processo di formatura

Metodi di formatura per sospensioni a base di materiali ceramici avanzati: slip casting e pressure slip casting

In generale i metodi di formatura possono essere classificati in base a tre categorie principali: (1) metodi di pressatura a secco, dove il contenuto di liquido è in genere

inferiore al 7%; (2) metodi di formatura plastica che comprendono l'estrusione (con tipico contenuto liquido del 15-20%) e lo stampaggio ad iniezione (contenuto liquido fino al 30-40%) ed infine (3) metodi formatura colloidali che prevedono l'utilizzo di sospensioni, dove il contenuto di liquido è generalmente superiore al 50%.

Le tecniche di formatura che prevedono l'utilizzo di sospensioni permettono di ottenere provini allo stato verde dotati di una buona densità, strutturalmente omogenei e con geometrie anche complesse.^{223,224}

Questi aspetti sono particolarmente importanti nel campo dei materiali ceramici avanzati. Il pressure slip casting (PSC) ampiamente utilizzato per i materiali ceramici tradizionali (Fig. 48), rispetto allo slip casting, ha il grande vantaggio di permettere di raggiungere un *casting rate* più elevato. Inoltre tutto il ciclo di colaggio può essere accorciato ed automatizzato, aspetto particolarmente importante per l'applicabilità del processo a livello industriale.

Rispetto a tecniche alternative di formatura come la pressatura a freddo uniassiale, il pressure slip casting richiede costi più limitati per l'acquisto delle macchine e per la produzione degli stampi. Uno degli svantaggi principali è invece rappresentato dalla produttività più bassa (in m²/h di prodotto) che il pressure slip casting permette di mantenere. Infatti le macchine per il pressure slip casting hanno una produttività media annuale variabile tra i 5000 ed i 50000 pezzi (Fig. 49). Al contrario le tecniche di pressatura riescono a mantenere una produttività più elevata dal momento che il ciclo di pressatura è molto più rapido (da alcuni secondi fino a 20 secondi) rispetto a quello del pressure slip casting (da 60 secondi fino a molti minuti). Un ulteriore importante vantaggio del pressure slip casting è quello di poter realizzare prodotti di forma complessa (comprese curvature, concavità e sottosquadri).²²⁵

Un importante fattore da considerare sono gli elevati costi di produzione dei materiali ceramici avanzati, soprattutto se nanostrutturati. Per tale motivo, negli ultimi decenni, tecnologie con costi abbastanza limitati che venivano tradizionalmente applicate al campo dei sanitari o dei refrattari, come lo slip casting ed il pressure slip casting, sono state migliorate per adattarsi all'utilizzo nel campo delle ceramiche tecniche avanzate anche per manufatti di grandi dimensioni oppure di forma complessa.²²⁶

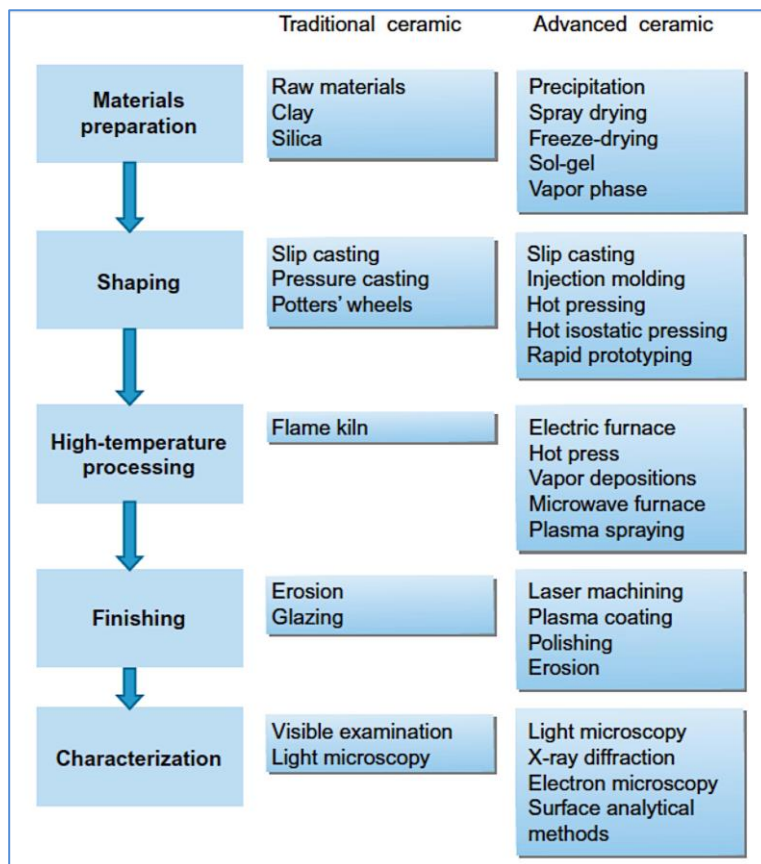


Figura 48: Confronto tra il processo produttivo adottato per i materiali ceramici avanzati e per quelli tradizionali. Tratto da: C. Barry Carter, M. Grant Norton "Ceramic Materials-Science and Engineering" Springer 2013, pagina 6.

SLIP CASTING: PRO E CONTRO	
VANTAGGI	SVANTAGGI
Basso investimento di capitale richiesto dal processo produttivo.	Inferiore precisione dimensionale raggiungibile rispetto alla pressatura a secco o allo stampaggio per iniezione.
Ampia varietà di forme complesse realizzabili non producibili con altre tecniche.	La produttività è inferiore rispetto a quella della pressatura a secco, dello stampaggio per iniezione o all'estrusione.
Omogeneità dei pezzi prodotti.	Possibile ritiro differenziale nelle diverse parti del pezzo durante la rimozione dell'acqua nello stampo.
	Gli stampi utilizzati hanno una bassa tenacità, pertanto si frantumano spesso ed è necessario disporre in numero elevato per mantenere costante la produttività.

Figura 49: Vantaggi e svantaggi dello slip casting come processo di formatura.

Il limite principale dello slip casting, rappresentato dalla bassa produttività, può essere ridotto con l'applicazione di una pressione esterna. Il flusso di un fluido sotto pressione attraverso un mezzo poroso con pori interconnessi obbedisce all' equazione differenziale di Darcy:

$$S^2 = (2\Delta P / \eta \cdot \rho_p \cdot R_s) \times (\phi_c / (\phi_c - \phi_s)) \cdot t$$

dove, S è lo spessore del materiale ceramico ottenuto per slip casting allo stato verde, ΔP è la pressione applicata alla sospensione ceramica, η è la viscosità della sospensione, ρ_p è la densità delle particelle, R_s è la permeabilità del materiale ceramico ottenuto per slip casting, ϕ_c è il contenuto solido in volume del materiale ceramico ottenuto per slip casting allo stato verde, ϕ_s è il contenuto solido in volume nella sospensione mentre t è il tempo di colaggio (Fig. 50)

Praticamente, lo slip casting è controllato dalla resistenza dello strato colato e dalla pressione applicata.

L'equazione mostra una diminuzione parabolica del casting rate con il tempo; questa dipendenza rende lo slip casting un processo relativamente lento, particolarmente adatto per oggetti piccoli o con pareti sottili.

Il colaggio in pressione è stato sviluppato per accelerare la fase di consolidamento e per ottenere spessori più elevati.²²⁷

Il colaggio in pressione si è affermato nel tempo soprattutto nel campo della ceramica tradizionale per realizzare manufatti cavi o di forme complesse anche se dalla fine degli anni '90 ad oggi diversi Autori^{228,229} ne hanno suggerito l'utilizzo anche per i materiali ceramici avanzati.

Un recente studio²³⁰ ha mostrato come l'applicazione di una vibrazione di un'opportuna frequenza durante il processo di PSC possa facilitare l'impaccamento delle particelle ed aumentare il *casting rate*.

Il ritiro in fase di essiccamento dei provini realizzati per pressure slip casting aumenta al diminuire della pressione di colaggio utilizzata. Nel pressure slip casting, un ulteriore aumento della pressione applicata non determina un aumento maggiore dello spessore del campione ma il raggiungimento di densità più elevate allo stato verde.

Il PSC prevede l'applicazione di una pressione esterna alla sospensione in grado di facilitare il riasssemblamento delle particelle mediante rotolamento, torsione ed incastro e ciò permette di realizzare un materiale ceramico allo stato verde a pressioni notevolmente inferiori rispetto alla pressatura isostatica a freddo.²³¹

Il provino allo stato verde si forma su un filtro poroso che è impermeabile alle particelle, ma permeabile al solvente. La forza motrice di questo processo è una

differenza di pressione statica che può essere ottenuta applicando il vuoto sul lato posteriore del filtro (colaggio sotto vuoto) oppure applicando una pressione diretta per far passare il solvente attraverso i filtri.

Nel processo di filtrazione riveste un ruolo fondamentale la formazione del primo strato di materiale ceramico in quanto introduce una resistenza ulteriore al flusso del fluido. Poiché la resistenza al flusso aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle che costituiscono il primo strato, il processo di filtrazione di sospensioni ceramiche costituite da particelle di granulometria molto fine può essere difficile e richiede molto tempo. Un ulteriore problema è rappresentato dal possibile intasamento del filtro da parte delle polveri che potrebbe indurre un ulteriore aumento della resistenza del flusso del fluido attraverso il filtro. D'altra parte, l'applicazione di una pressione eccessiva per ridurre i tempi del ciclo, può determinare la formazione di provini allo stato verde con difetti ed un inadeguato impaccamento delle particelle.²³²

Il colaggio in pressione condotto su stampi in materiali polimerici con dimensioni medie dei pori di circa 10 μm non dipende dalle forze capillari ma dalla pressione esterna applicata isostaticamente (fino a 6 MPa) alla sospensione, che è in grado di migliorare la produttività della tecnica in modo significativo.

Alcuni Autori²³³ riportano che l'applicazione di una pressione esterna di 30-35 bar (Fig. 51) consente di ottenere densità teoriche fino al 60-61% rispetto al 49-52% dello slip casting.

Inoltre i pezzi allo stato verde realizzati con le macchine per PSC (Fig. 52) hanno un contenuto di acqua residuo intorno al 10-12% contro il 20-25% dei campioni realizzati per slip casting. Questa differenza è molto importante in quanto la rimozione del pezzo realizzato dallo stampo è possibile in tempi brevissimi. Le maggiori densità potenzialmente raggiungibili allo stato verde consentono di ottenere pezzi con una maggiore resistenza (e quindi maneggiabili con un minor rischio di rottura), un basso ritiro, la capacità di riprodurre forme complesse e che subiscono solo una variazione dimensionale minore nel corso dei trattamenti termici.²³⁴ Inoltre il PSC non richiede l'impiego di plasticizzanti (o comunque di additivi organici) di cui spesso si fa uso nelle tecniche di slip casting. Ciò risulta essere molto vantaggioso, in quanto consente di impostare direttamente un ciclo di sinterizzazione senza bisogno di procedere attraverso uno stadio a bassa temperatura per l'eliminazione degli additivi organici ("burn out").

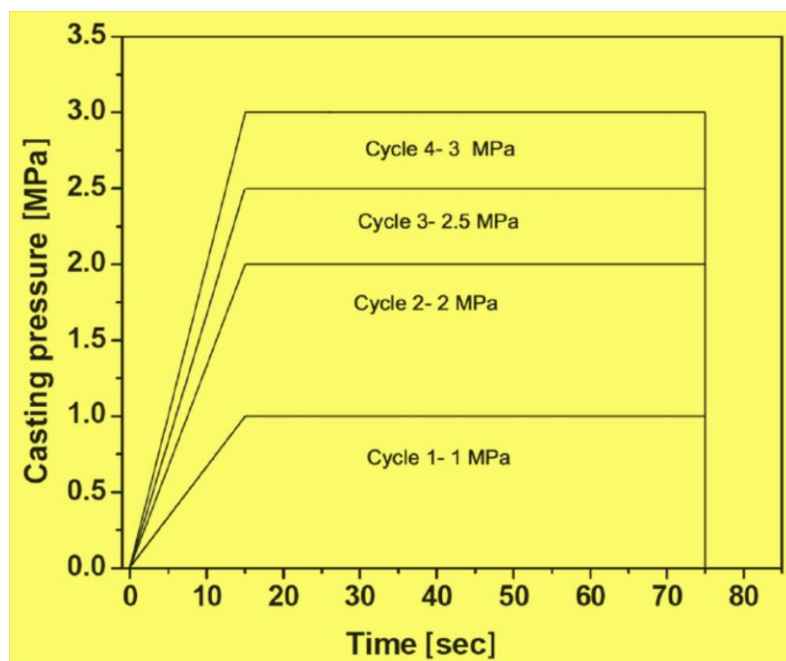


Figura 51: Esempi di cicli di colaggio in pressione. Tratto da: Bengisu M. "Engineering Ceramics" Springer 2001; pagina 120.

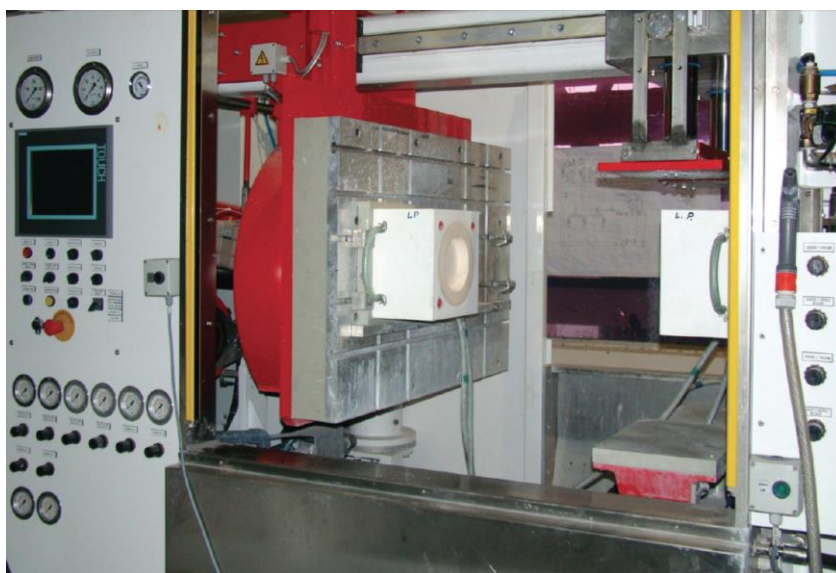


Figura 52: Macchina per il pressure slip casting (PSC) riempita con uno stampo resinoso. Tratta da: Catalogo Sama (Sacmi Group).

L'impiego di sospensioni stabili per il colaggio in pressione permette di realizzare

manufatti allo stato verde maneggiabili senza rischio ed di ridurre problemi di cracking durante il processo di essiccamento.

Pertanto, per evitare l'accumulo di porosità è necessario soddisfare le seguenti condizioni: (1) a bassa viscosità e (2) una buona dispersione e stabilità della sospensione.

Questi due fattori sono fondamentali per permettere la corretta formazione del primo strato del materiale ceramico ed il successivo impaccamento delle particelle.²³⁵

I materiali polimerici utilizzati per realizzare gli stampi hanno una durata maggiore di quelli in gesso e la loro migliore conservazione permette di ottenere provini, a parità di stampo, dotati di trascurabili differenze dimensionali.

Inoltre il colaggio in pressione permette anche l'automatizzazione del processo migliorandone ulteriormente l'efficienza. L'applicazione del colaggio in pressione per i materiali ceramici avanzati è stata ritardata da diversi fattori. Un primo motivo è che, data l'ampia varietà di materiali che vengono utilizzati nel campo dei ceramici strutturali, ogni specifico materiale richiede uno sviluppo ottimale del processo di colaggio. Un secondo motivo è che, nei campi dove sono richiesti grossi volumi produttivi, la tecnica può non riuscire a soddisfare completamente la domanda di componenti.²³⁶

		Slip pressure casting	Hydraulic pressing	Tape casting
Product properties	green density	+	++	-
	density distribution	++	++	+/-
	dimensional accuracy	++	++	-
	green strength	++	++ (rigid)	++ (flexible)
	surface quality	+/-	++	-
Process characteristics	reproducibility	++	++	++
	material requirements	slip	powder	slip (water/solvent)
	binder content	low	low	high
	drying necessary	yes	no	yes (+debinding)
	large specimen	limited	yes (3 dimensions)	yes (2 dimensions)
	product / wall thickness	limited	flexible (~0,5- >50 mm)	flexible (<0,1-3 mm)
	geometry complexity	++	+	-
General	process flexibility	high	high	lower
	invest costs	medium	high	low
	production capacity	medium	high	medium

Figura 53: Caratteristiche dei diversi metodi di formatura per materiali ceramici avanzati. Tratta da: Kaiser, A., van Loo, R., Kraus, J., Hajduk, A. "Comparison of different shaping technologies for advanced ceramics production". cfi/Ber. DKG 86 (2009) [4] E41–E48.

5.2 Essiccamento dei provini ceramici allo stato verde

Uno degli obiettivi più importanti durante l'essiccamento è quello di minimizzare gli stress per prevenire la formazione di cricche e di un ritiro non omogeneo. Lo sviluppo di stress non omogenei è stato correlato con i gradienti di pressione del liquido nei pori e con i gradienti di temperatura che provocano un'espansione termica differenziale.²³⁷ Il ritiro di un provino allo stato verde durante l'essiccamento è solitamente provocato da fenomeni di capillarità a causa delle piccole dimensioni dei pori. In alcuni casi altre forze motrici (ad esempio forze osmotiche) possono entrare in gioco. A causa della pressione capillare uno stress tensile si sviluppa nel liquido e determina una forza compressiva che agisce sul network di particelle che costituiscono il campione allo stato verde. Pertanto il solvente è forzato dall'interno del campione allo stato verde fino alla superficie e le particelle del network contraggono. Il volume del provino allo stato verde di conseguenza, si riduce nella stessa misura del volume di solvente che evapora alla superficie del campione. La contrazione delle particelle che costituiscono il network è tipica della prima fase dell'essiccamento. Tale fase prende anche il nome di periodo a tasso costante di essiccamento perchè il peso del provino in verde decresce con un tasso costante. La fine del periodo a tasso costante di essiccamento è contraddistinta dal picco della pressione capillare e pertanto in questa fase esiste un maggior rischio di sviluppare cricche. Gli stress che si generano possono indurre la formazione di cricche e di ritiri differenziati nelle diverse parti del provino. L'entità della pressione capillare dipende dalla dimensione dei pori e tale parametro risulta più elevato in presenza di pori nel range nanometrico rispetto a pori nel range micrometrico. In generale, lo stress generato durante l'essiccamento aumenta con le dimensioni del provino in verde e con il tasso di essiccamento. Alla fine del periodo a tasso costante di essiccamento c'è un punto critico nel quale i pori sono parzialmente essiccati ed un ulteriore ritiro non è possibile. Questa fase viene comunemente chiamata periodo di caduta dell'essiccamento perchè la perdita di peso è ridotta in confronto alla fase precedente. In questa fase l'essiccamento si sposta dalla superficie all'interno del corpo del provino in verde. Sebbene in questa fase i pori inizino ad essere parzialmente essiccati, le pareti dei pori sono ancora coperte da un sottilissimo film di liquido.²³⁸

Premessa sulla terminologia: aggregati o agglomerati?

In letteratura, i termini agglomerati, aggregati e particelle primarie non sono sempre utilizzati in modo inequivocabile e la differenza tra i diversi termini è spesso descritta in modo non corretto nonostante si tratti di fenomeni conosciuti da già molto tempo.²³⁹

Le particelle primarie si possono presentare sotto differenti forme geometriche: sferica, cubica o bastoncellare. Le particelle senza geometria definita sono generalmente denominate "bulk" o "materiale bulk". Le particelle primarie si possono agglomerare in unità più grandi (agglomerati) a causa di interazioni fisiche deboli.

Gli agglomerati sono un insieme di particelle primarie (per esempio unite a livello di angoli o spigoli) la cui superficie totale non differisce in modo significativo dalla somma delle specifiche aree superficiali delle particelle primarie.

Pertanto gli agglomerati non sono unità fisse, ma possono cambiare dimensione e forma.

Le variazioni di condizioni quali temperatura, pressione, pH e viscosità possono influenzare la formazione degli agglomerati. Agglomerati più grandi possono ridursi in agglomerati più piccoli o quelli più piccoli possono andare a costituire agglomerati più grandi.

La densità degli agglomerati dipende dalla distribuzione granulometrica delle particelle primarie (assumendo che queste abbiano la stessa geometria e la stessa composizione chimica). Gli aggregati invece si vengono a costituire quando le particelle primarie cominciano a formare una struttura cristallina comune.

Da un punto di vista fisico-chimico, nei materiali ceramici, la formazione di aggregati si verifica nel corso del processo di sinterizzazione, cioè durante la formazione di solido ceramico compatto partendo da piccole particelle primarie.

Gli aggregati sono un insieme di particelle primarie che sono cresciute insieme e che si sono allineate fianco a fianco. In questo particolare caso l'area specifica superficiale totale è inferiore a quella della somma delle superfici delle particelle primarie singole. Di conseguenza, nell'aggregato vale il seguente principio: "L'area superficiale specifica di un aggregato è inferiore alla somma delle sue particelle primarie originarie!"²⁴⁰

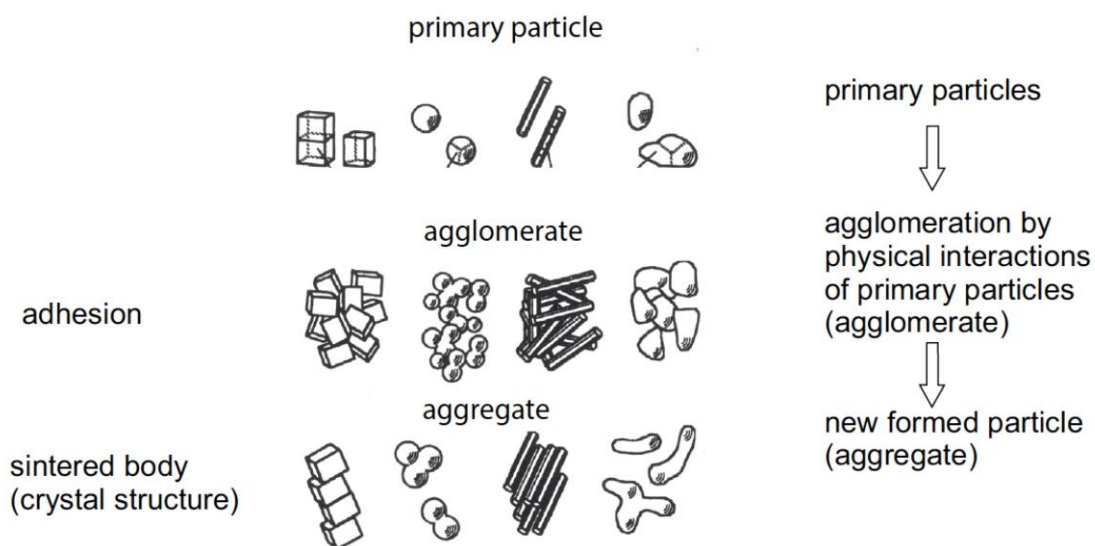


Figura 54: Relazione tra particelle primarie, agglomerati ed aggregati .Tratta da: Dirk Walter "Nanomaterials: Novel Approaches" 1st Edition Wiley 2013, pagina 10.

5.3 Sinterizzazione dei materiali ceramici avanzati nanostrutturati

Burn-Out degli additivi organici

Il rischio di un incontrollato rilascio di grossi volumi di prodotti organici di decomposizione durante la sinterizzazione richiede di adottare una fase preliminare di eliminazione del contenuto organico a temperature inferiori rispetto a quelle di sinterizzazione. Alle temperature di sinterizzazione potrebbero infatti generarsi gradienti di pressione interna più elevati della resistenza del provino allo stato verde con il rischio di indurre la formazione di cricche. Impiegando temperature relativamente basse (nel range 300-700°C) nella fase di burn-out si può ridurre il rischio di formazione di cricche. In questa fase sarebbe auspicabile operare a temperature alle quali le pressioni parziali delle componenti volatili formate dalla decomposizione del polimero sono inferiori ad 1 atm. Solitamente nei materiali ceramici avanzati la componente organica maggiormente presente è rappresentata dal binder, dal disperdente o dal plasticizzante. Esistono diversi percorsi di decomposizione degli additivi organici a seconda della struttura chimica della componente polimerica e della temperatura di eliminazione. Così come nella fase di essiccamento, la distribuzione dimensionale delle porosità riveste un ruolo fondamentale per il trasporto dei prodotti delle reazioni. L'applicazione di un ciclo termico di eliminazione degli additivi non corretto può far sviluppare delle cricche. Possono essere richiesti anche lunghi tempi per ottenere una completa eliminazione della componente organica dal provino. La rimozione del polimero segue il seguente percorso: prima si verifica la scissione delle catene polimeriche indotta dalla degradazione termica oppure da quella ossidativa, poi avviene l'evaporazione delle catene a basso peso molecolare prodotte nella prima fase.²⁴¹ In presenza di un'atmosfera ossidante è possibile rimuovere i residui di Carbonio al di sotto degli 800°C.

Sinterizzazione dell'allumina nanometrica

Nel corso degli anni sono state proposte diverse tecniche di sinterizzazione dei materiali ceramici avanzati contenenti nano-particelle con l'obiettivo di raggiungere densità elevate (superiori al 95% della densità teorica), preservando la nano-struttura del materiale finito. Tra le tecniche che sono state maggiormente studiate, l'utilizzo delle microonde è certamente fra quelle che hanno riscosso maggiore successo. Esistono diversi lavori in letteratura su questo argomento.^{242,243}

La resistenza meccanica, le proprietà dielettriche e la trasparenza sono fortemente influenzate da diversi fattori: porosità, granulometria massima e distribuzione granulometrica. L'allumina trasparente, per esempio, è stata prodotta riducendo la porosità residua del materiale allo 0.05%.²⁴⁴

È difficile ottenere, soprattutto nel caso delle allumine di transizione, un materiale ceramico completamente densificato e caratterizzato da una granulometria nel range nanometrico.

Le transizioni di fase e le temperature variano a seconda delle dimensioni delle particelle, dell'omogeneità chimica, dell'*heating-rate* e della pressione del vapore acqueo.

La microstruttura vermicolare che si sviluppa durante la sinterizzazione della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è caratterizzata da una distribuzione omogenea dei pori interconnessi (la dimensione dei pori è inferiore ad 1 μm). La temperatura necessaria per la densificazione di questa microstruttura vermicolare è superiore a 1600°C. Per ottenere una Al_2O_3 altamente sinterizzata e a grana fine, la microstruttura vermicolare deve essere minimizzata.²⁴⁵

Le tecniche di sinterizzazione assistite da pressione permettono di ottenere materiali ceramici densamente sinterizzati con una granulometria nanometrica.

Se durante la sinterizzazione non vengono applicate pressioni oppure sono troppo basse si crea un numero di siti di nucleazione (in cui iniziano le trasformazioni) che è insufficiente. Questi nuclei crescono molto velocemente formando cluster vermicolari (Fig. 55). I cluster smettono di crescere quando si toccano a vicenda.

Applicando un'elevata pressione durante la sinterizzazione ogni particella può agire come un sito di nucleazione autonomo e le trasformazioni possono verificarsi all'interno di ogni particella, prevenendo la formazione della struttura vermicolare. Diversi Autori^{246,247} riportano che l'applicazione di una pressione diminuisce la soglia dell'energia cinetica richiesta per innescare la nucleazione e provoca lo spostamento della trasformazione di fase ad una temperatura inferiore.

Per comprendere l'importanza dell'applicazione di una pressione durante la sinterizzazione basti pensare che la temperatura alla quale si verifica la trasformazione dalla fase γ a quella α è di circa 1100°C alla normale pressione atmosferica, scende a 800°C applicando 1 GPa, a 640°C con 2.5 GPa, a 560°C a con 5.5 GPa e sopraggiunge a 460°C con 8 GPa.²⁴⁸

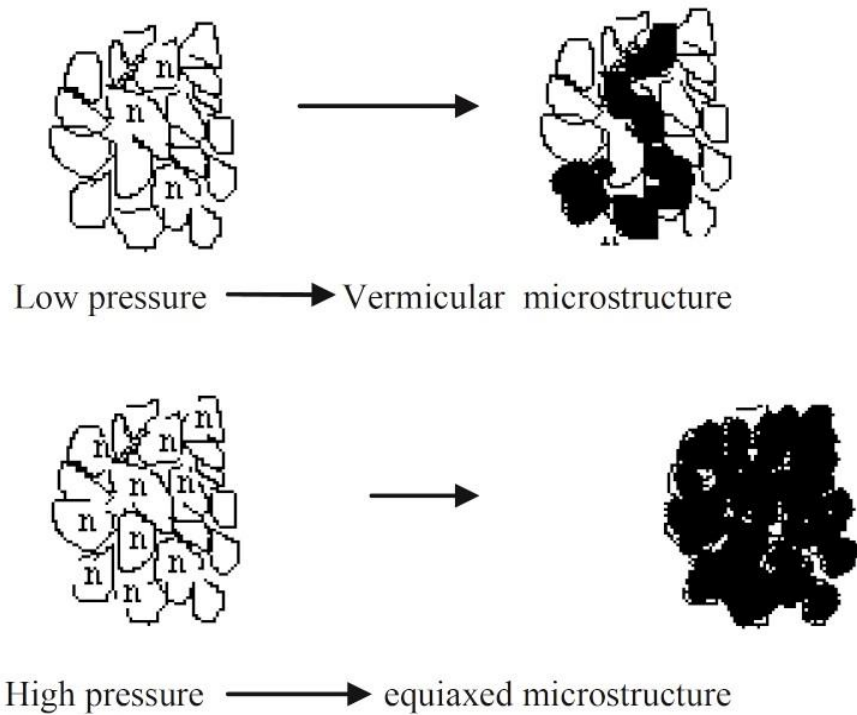


Figura 55: Effetto dell'applicazione di una pressione esterna sul processo di sinterizzazione. Tratta da: Nilgun Kuskonmaz "High Pressure Sintering of Nano-Size γ - Al_2O_3 , Sintering Applications", Dr. Burcu Ertug (Ed.), InTech 2013. Disponibile su: [http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/high-pressure-sintering-of-nano-size-Al₂O₃](http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/high-pressure-sintering-of-nano-size-Al2O3).

La cinetica di densificazione è in relazione con la dimensione delle particelle, secondo l'equazione:²⁴⁹

$$d\rho/dt = \gamma_s / d^3 kT [(F_b(\rho) D_b \delta_b / d)] + F_v(\rho) D_v$$

in cui γ_s è l'energia superficiale, d la dimensione di grano, $D_b \delta_b$ il prodotto tra lo spessore del bordo di grano e la diffusività del bordo di grano, D_v la diffusività di bulk e F_b e F_v sono funzioni della densità ρ . Da tale espressione si evince che, riducendo la dimensione dei grani di tre ordini di grandezza (cioè da micron a nanometri), la velocità di densificazione aumenta di 12 ordini di grandezza.

Crescita dei grani nello stadio finale di sinterizzazione

In molti materiali policristallini, durante la sinterizzazione, si assiste ad un movimento del bordo dei grani in virtù del quale i grani più piccoli vengono eliminati a vantaggio dei più grandi.

In particolare, i grani con meno di 6 lati sono delimitati da bordi di grano concavi, mentre quelli con più di 6 lati da bordi di grano convessi.

Per ridurre l'area e l'energia superficiale, i bordi del grano tendono a muoversi verso il proprio centro di curvatura e ciò determina il seguente comportamento:

- ✓ i grani concavi tenderanno a diventare più piccoli
- ✓ i grani convessi tenderanno a diventare più grandi.

La crescita dipende dalla velocità con cui si possono muovere i bordi di grano. Tale movimento è legato all'eccesso di pressione che a sua volta è inversamente proporzionale al raggio di curvatura. Pertanto la velocità del bordo del grano è inversamente proporzionale al raggio di curvatura ed, in pratica, al suo diametro, ovvero:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K}{D}$$

dove $\frac{dD}{dt}$ è la velocità del bordo del grano, cioè la variazione del suo diametro nel tempo e K è un coefficiente di inversa proporzionalità.²⁵⁰

La crescita abnorme dei grani, talora visibile nelle immagini al SEM del prodotto finito, è caratterizzata dalla presenza di singoli grani molto estesi che sono cresciuti inglobando parecchi grani di dimensioni inferiori. La causa di tale fenomeno è una conseguenza di quanto detto a proposito della curvatura dei bordi di grano e della loro mobilità nel caso di grani di grosse dimensioni.²⁵¹

Una delle possibili soluzioni per limitare la crescita anomala dei grani è la presenza di una o più fasi in grado di vincolare i bordi di grano.

Una crescita anomala dei grani può essere limitata oltre che da una fase che vincola i bordi, anche riducendo il più possibile il tempo di esposizione del provino alla temperatura di sinterizzazione.

I fattori che possono influenzare la sinterizzazione comprendono:

1. temperatura;
2. tempo;
3. dimensione originaria delle particelle;
4. composizione chimica (qualità e quantità degli additivi presenti);
5. pressione.

Effetto della presenza dei dopanti e delle impurezze sulla sinterizzazione

I dopanti vengono aggiunti per facilitare la sinterizzazione (per esempio Al_2O_3 dopata con MgO) oppure per migliorare le proprietà meccaniche del prodotto finale (ad esempio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopata con Ittria). Le polveri di partenza possono poi contenere impurezze in diverse percentuali.

La presenza di impurezze può influenzare la sinterizzazione nel seguente modo:

- 1) Formazione di precipitati: se la concentrazione d'impurezze oppure di dopanti supera il limite di solubilità, una seconda fase precipiterà. I precipitati hanno un'energia più bassa ai bordi dei grani rispetto all'interno dei grani. Di conseguenza, i precipitati della seconda fase sono in grado di diminuire la mobilità dei bordi del grano e di rallentarne la crescita.
- 2) Aumento della concentrazione delle vacanze o di atomi interstiziali: nel caso in cui le impurezze/dopanti abbiano una carica diversa rispetto agli ioni del reticolo cristallino sono spesso presenti difetti puntuali di carica come vacanze o atomi interstiziali che vengono a crearsi per compensare cariche mancanti o in eccesso. Ad esempio, nell' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopata con MgO , gli ioni Magnesio hanno una carica di +2 mentre gli ioni di Alluminio che vengono sostituiti nel cristallo hanno una carica di +3. Le cariche così create sono compensate da vacanze dell'Ossigeno. Pertanto i dopanti e le impurezze possono influenzare la velocità di diffusione cambiando la concentrazione di difetti di punto.
- 3) Segregazione alle interfacce: molti droganti possono essere incorporati più facilmente alle interfacce del materiale perchè a questo livello la struttura cristallina è già alterata. Per tale motivo i dopanti rimangono frequentemente segregati alle interfacce. La presenza di ioni dopanti segregati alle interfacce diminuirà la mobilità dei bordi del grano dal momento che i dopanti devono migrare con i bordi di grano per mantenere la loro bassa energia. Inoltre, gli effetti di eventuali variazioni nel numero di difetti di punto o di immobilizzazione dei difetti saranno più pronunciati all'interfaccia per la maggiore concentrazione di dopante. Pertanto l'esatto effetto di un dopante oppure di un'impurezza è complesso e dipende in larga parte dalla specie ionica e dalla concentrazione.

5.4 Proprietà meccaniche importanti in campo odontoiatrico: durezza e tenacità alla frattura

La durezza è definibile come la capacità di un materiale di resistere all'indentazione.

La durezza si determina creando un'impronta sulla superficie del materiale mediante un elemento penetratore (indentatore), che viene pressato ortogonalmente alla superficie in modo statico con un valore di Forza prefissata, e misurando una dimensione caratteristica dell'impronta stessa. Esistono vari metodi (Brinell, Rockwell, Vickers e Knopp) che si differenziano per la geometria dell'indentatore e per il modo di misurare l'impronta. Le prove di durezza sono semplici, non sono distruttive e possono essere eseguite direttamente sul prodotto finito senza bisogno di particolari accorgimenti.

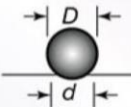



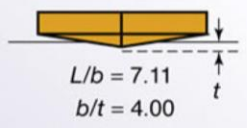
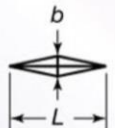
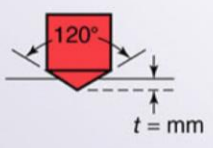

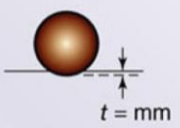

Shape of indentation					
Test	Indenter	Side view	Top view	Load, P	Hardness number
Brinell	10-mm steel or tungsten carbide ball			500 kg 1500 kg 3000 kg	$HB = \frac{2P}{(\pi D)(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Vickers	Diamond pyramid			1–120 kg	$HV = \frac{1.854P}{L^2}$
Knopp	Diamond pyramid			25 g–5 kg	$HK = \frac{14.2P}{L^2}$
Rockwell					
A } C } D }	Diamond cone			60 kg 150 kg 100 kg	$\left. \begin{matrix} HRA \\ HRC \\ HRD \end{matrix} \right\} = 100 - 500t$
B } F } G }	$\frac{1}{16}$ - in. diameter steel ball			100 kg 60 kg 150 kg	$\left. \begin{matrix} HRB \\ HRF \\ HRG \end{matrix} \right\} = 130 - 500t$
E	$\frac{1}{8}$ - in. diameter steel ball			100 kg	HRE

Figura 56: Geometrie degli indentatori per i test di Durezza. Tratta da: Kalpakjian S e Schmid S. "Manufacturing Engineering & Technology", 6th Edition, 2010.

Determinazione della tenacità tramite indentazione Vickers

A partire dalla metà del secolo scorso si iniziò a pensare che la tenacità di un materiale potesse essere stimata con prove di indentazione effettuate con carichi tali da indurre la comparsa di fratture nel provino esaminato.

Palmqvist osservò, già nel 1957, che applicando determinati carichi durante prove di indentazione Vickers si sviluppano, a partire dai vertici dell'impronta residua, delle fratture superficiali che si estendono lungo la direzione diagonale.

Dopo aver eseguito un elevato numero di prove su diversi materiali stabili delle relazioni empiriche che correlano lunghezza della cricca, modulo elastico e carico massimo alla tenacità del materiale.

Per carichi maggiori di determinati valori di soglia caratteristici di ciascun materiale una indentazione Vickers produce delle fratture che si propagano a partire dai vertici dell'impronta residua.

L'analisi teorica di Lawn, Evans e Marshall,^{252,253} condotta verso la metà degli anni '70, ha permesso di mettere in correlazione la tenacità del materiale con la lunghezza della cricca e con il modulo elastico del materiale secondo seguente formula:

$$K_{Ic} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P_{max}}{c^{3/2}}$$

dove E è il modulo elastico del provino, H la durezza, P_{max} il carico massimo applicato, c la lunghezza della cricca, e δ è un coefficiente numerico indipendente dal materiale.

Il coefficiente numerico δ venne valutato sperimentalmente uguale a 0.016 da Anstis et al.²⁵⁴. Invece, secondo un'analisi teorica condotta da Shetty²⁵⁵, il valore di δ dovrebbe essere 0.023.

Parte Sperimentale

6. Caratterizzazione delle sospensioni di partenza

La fabbricazione di materiali ceramici avanzati può essere effettuata ricorrendo a diversi tipi di tecniche ma quelle che prevedono l'utilizzo di sospensioni ceramiche permettono di coniugare la qualità e affidabilità dei pezzi prodotti con costi relativamente contenuti, soprattutto se paragonati a metodi come la pressatura a secco.^{256,257}

Per raggiungere tale scopo le sospensioni utilizzate devono raggiungere un adeguato contenuto di solido e mostrare un opportuno comportamento reologico. Purtroppo un aumento del contenuto di solido, soprattutto nel caso di nanoparticelle, determina un aumento della viscosità tale da impedire al materiale di raggiungere densità adeguate già a partire dallo stato verde.^{258,259}

Infatti maggiore è la densità del verde, minore è la contrazione durante l'essiccamento e più facile sarà, durante la sinterizzazione, ottenere pezzi privi di cricche. La densità in verde è però limitata dalle basse concentrazioni di solido raggiungibili per mantenere livelli di viscosità compatibili con il processo di formatura. Il successo dei metodi di formatura che prevedono l'utilizzo di nanosospensioni non può prescindere da un controllo accurato del comportamento reologico della sospensione. Questo è possibile solo comprendendo il ruolo delle interazioni interparticellari e dei fenomeni di agglomerazione che influenzano le proprietà reologiche di una sospensione ceramica.

6.1 Caratterizzazione delle nanopolveri di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: SEM, XRD

Le polveri di partenza, ricavate dalle sospensioni a base di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tab. 1), sono state caratterizzate mediante valutazione al microscopio elettronico a scansione (SEM), analisi termo-gravimetriche (TG-DTA) e diffrazione ai raggi X. L'area specifica superficiale è stata fornita dal produttore delle polveri.

Specifiche delle nano-polveri di $\gamma\text{-Allumina}$ fornite dal produttore	
d(50) particelle	50nm
Metodo di produzione	SOL-GEL
Morfologia	Sferica
Area specifica superficiale	$\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabella 1: Specifiche riportate dal produttore per le polveri di γ -allumina

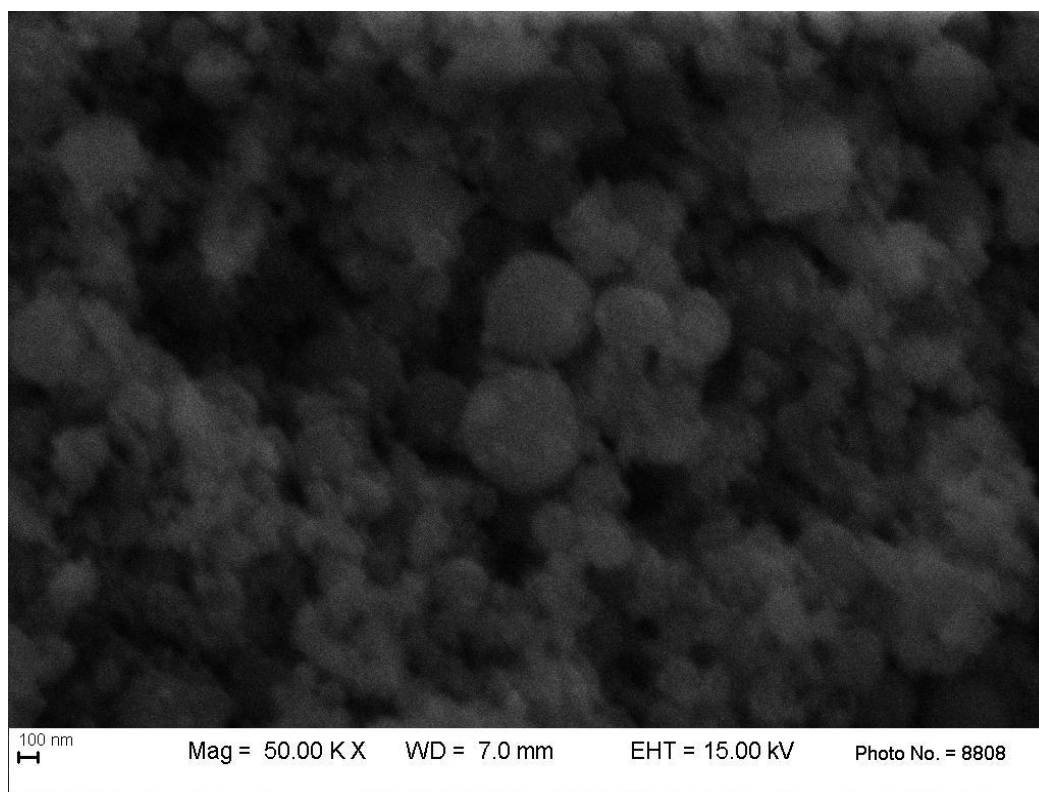


Figura 57: Immagine al SEM di nanopolveri di γ -allumina da 50nm

6.2 Calcinazione delle nanopolveri di γ - Al_2O_3

Le nano-polveri sono state ricavate per essiccamento delle sospensioni di partenza utilizzando una stufa che manteneva una temperatura costante di 110°C.

Le polveri così ottenute, sono state ridisperse in acqua deionizzata tramite macinazione in un mortaio nuovo di agata. Quindi alcune gocce sono state prelevate ed apposte su un vetrino per caricamento laterale ed essiccate nuovamente a 110°C. Infine tale vetrino è stato inserito in diffrattometro per l'analisi XRD.

L'analisi ai raggi X delle polveri è stata condotta con un diffrattometro per polveri Philips 1820 e con il software associato (Philips X'Pert PRO), in un intervallo di scansione angolare 2θ di 10-80° alla velocità di 1° al minuto.

Una volta individuate le fasi cristallografiche di partenza, per comprendere il comportamento delle nanopolveri durante le transizioni di fase, sono stati applicati diversi cicli termici utilizzando una muffola applicando un *heating rate* costante di 10°C/minuto. Al termine di ogni prova di calcinazione, le polveri sono state sottoposte

ad una nuova analisi con diffrattometro per poter "mappare" i vari step delle transizioni di fase. Nel corso di tali prove, sono state testate diverse temperature e differenti tempi di stasi alla temperatura massima prevista per quel ciclo (Fig. 58). Tali prove avevano l'obiettivo di ottenere la completa trasformazione delle allumine di transizione in α -allumina.

Le prove di calcinazione sono state condotte con una tecnica convenzionale in muffola.

Temperatura di calcinazione (°C)	Tempo (min)	Fasi cristalline
900, Convenzionale	30	Idrossidi di Alluminio, γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃
900, Convenzionale	120	Idrossidi di Alluminio, γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃
1000, Convenzionale	120	δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃
1250, Convenzionale	120	α -Al ₂ O ₃

Figura 58: Temperature raggiunte e tempi di stasi delle prove di calcinazione

Le fasi cristalline presenti sono state determinate attraverso il confronto con i seguenti diffrattogrammi JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards): Gibbsite (JCPDS 33–0018); Boehmite (JCPDS 21–1307); Bayerite (JCPDS 20–0011); γ alumina (JCPDS 29–0063) θ alumina (JCPDS 35–0121); δ alumina (JCPDS 46–1131); α -allumina (JCPDS 42–1468).

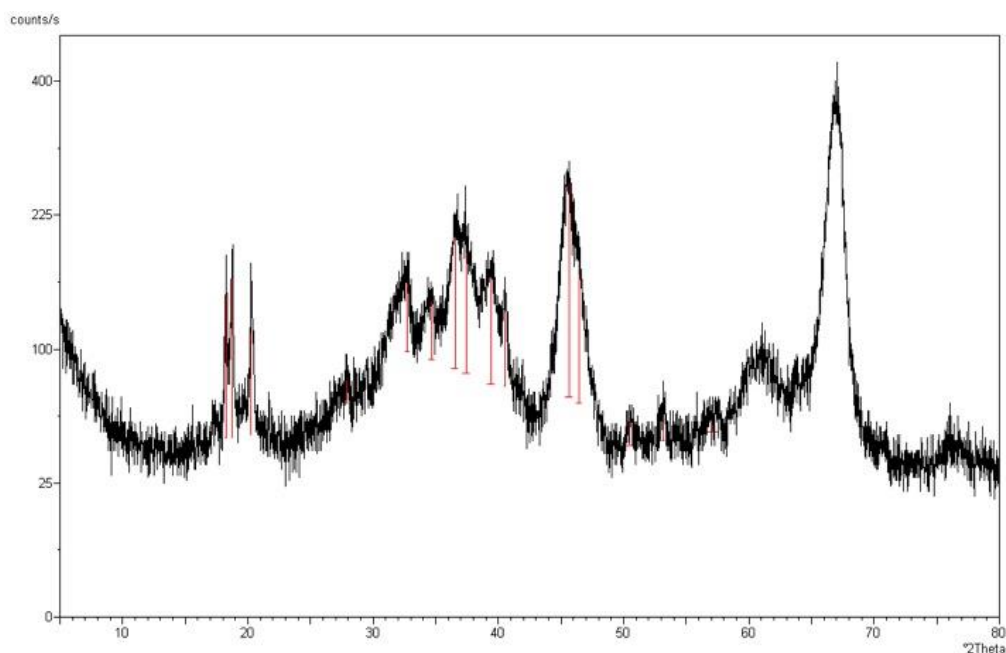


Figura 59: Pattern di diffrazione delle polveri ricavate dal primo lotto di produzione della sospensione a base di allumine di transizione prima della fase di calcinazione.

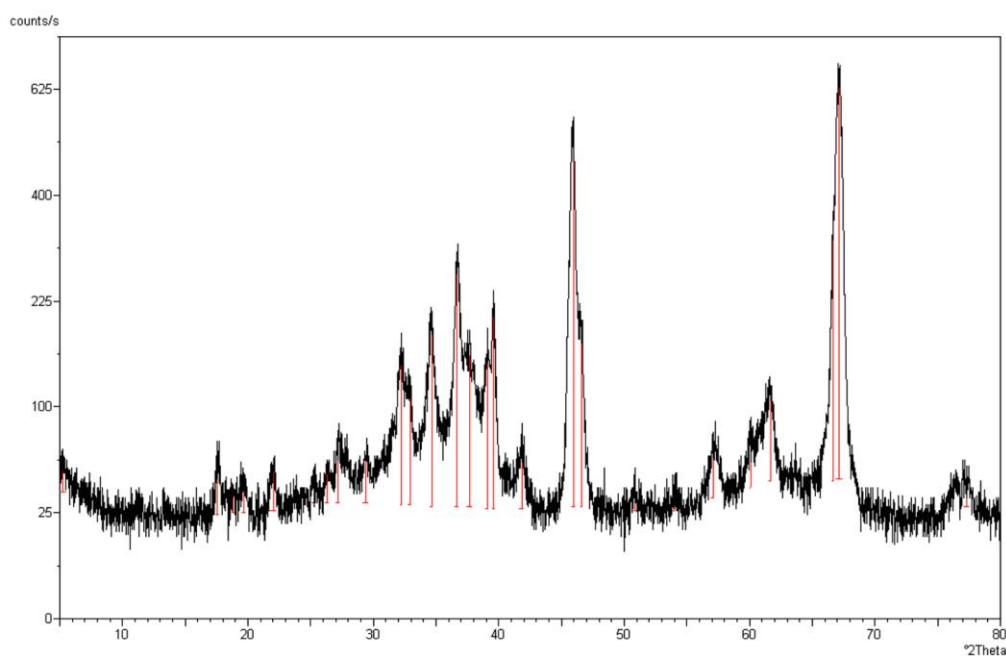


Figura 60: Pattern di diffrazione delle polveri ricavate dal secondo lotto di produzione della sospensione a base di allumine di transizione prima della fase di calcinazione.

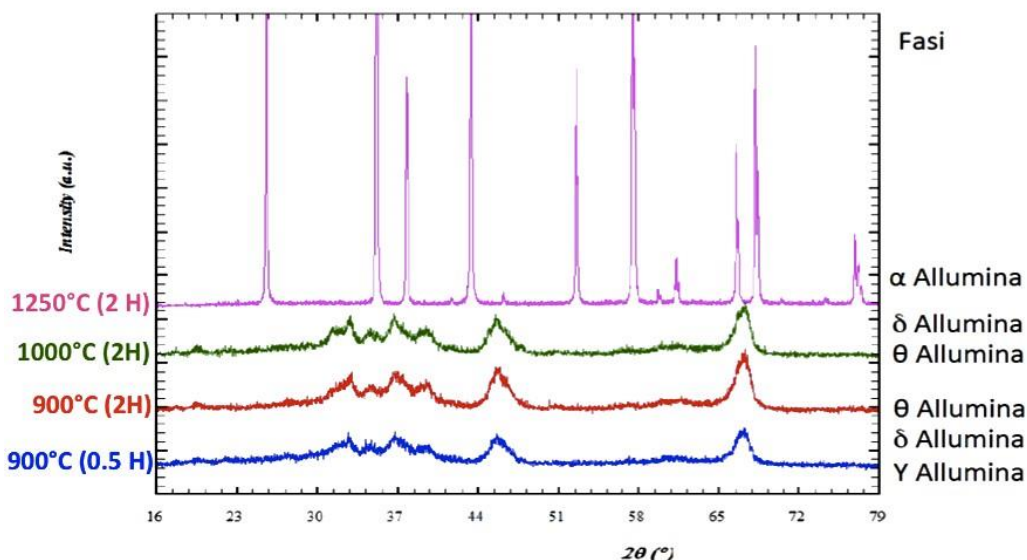


Figura 61: Pattern di diffrazione delle polveri sottoposte a calcinazione

L'analisi dei diffrattogrammi delle polveri sottoposte a cicli termici a 900°C ha evidenziato, indipendentemente dai tempi di stasi (30 minuti oppure 2 ore), la presenza di idrossidi di Alluminio, di γ - Al_2O_3 e di δ - Al_2O_3 .

Lo spettro di diffrazione ottenuto mostra che le polveri contengono idrossidi di alluminio: bayerite e boehmite. L'ampiezza dei picchi, in particolar modo di quelli della boehmite, permette di ipotizzare la presenza di cristalliti di dimensioni nanometriche.

Aumentando la temperatura a 1000°C, sono presenti le fasi δ - Al_2O_3 e θ - Al_2O_3 mentre a 1250°C il diffrattogramma mostra la completa trasformazione in α - Al_2O_3 (Fig. 61).

L'evoluzione delle transizioni di fase delle polveri studiate ha confermato lo schema già riportato in precedenza in letteratura per l'allumina²⁶⁰ anche se le temperature richieste per ottenere tali trasformazioni di fase sono state più elevate rispetto a quelle riportate in precedenti studi presenti in letteratura.²⁶¹

Nella presente ricerca la trasformazione nella fase α è stata ottenuta ad una temperatura di 1250°C utilizzando un heating rate di 10°C/minuto. Un recente studio²⁶² ha confrontato l'effetto di diversi *heating rate* (5°C, 10°C, 20°C/minuto) sulla temperatura richiesta per ottenere la trasformazione di γ - Al_2O_3 in α - Al_2O_3 . Questo studio riporta che è stato possibile ottenere la trasformazione in α - Al_2O_3 ad una temperatura più bassa solo applicando l'*heating rate* più basso (5°C/minuto) e che ciò ha comunque avuto un effetto duplice: una densità teorica più elevata ma anche una maggiore granulometria del prodotto finale.

Risulta inoltre importante sottolineare che se si considerano i diffratogrammi relativi a lotti differenti di polveri di allumina di transizione, possiamo riscontrare piccole differenze in termini fasi cristalline e di contenuto di allumina amorfa. Queste differenze possono influenzare il comportamento dei provini realizzati durante la sinterizzazione. Pertanto è fondamentale caratterizzare sempre ogni lotto di nanosospensione utilizzato.

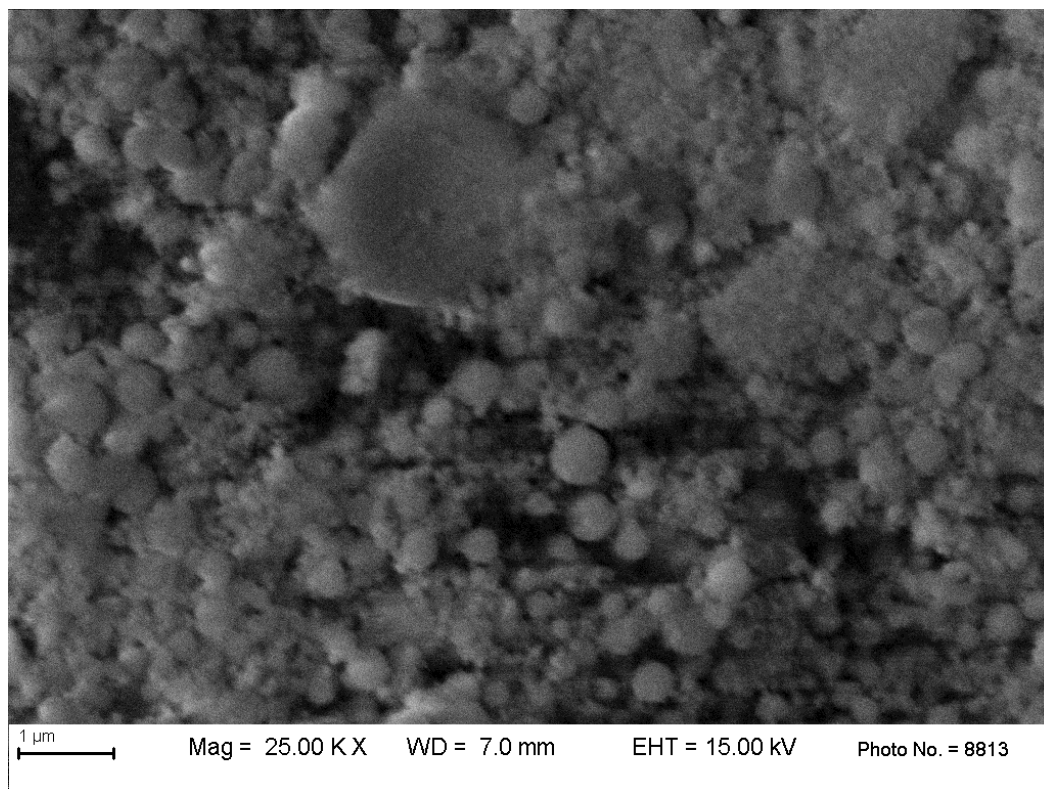


Figura 62: Immagine SEM delle nanopolveri calcinate a 1250°C che erano state ricavate dalla sospensione a base di γ -allumina (lotto 1). Sono evidenti aggregati di grandi dimensioni.

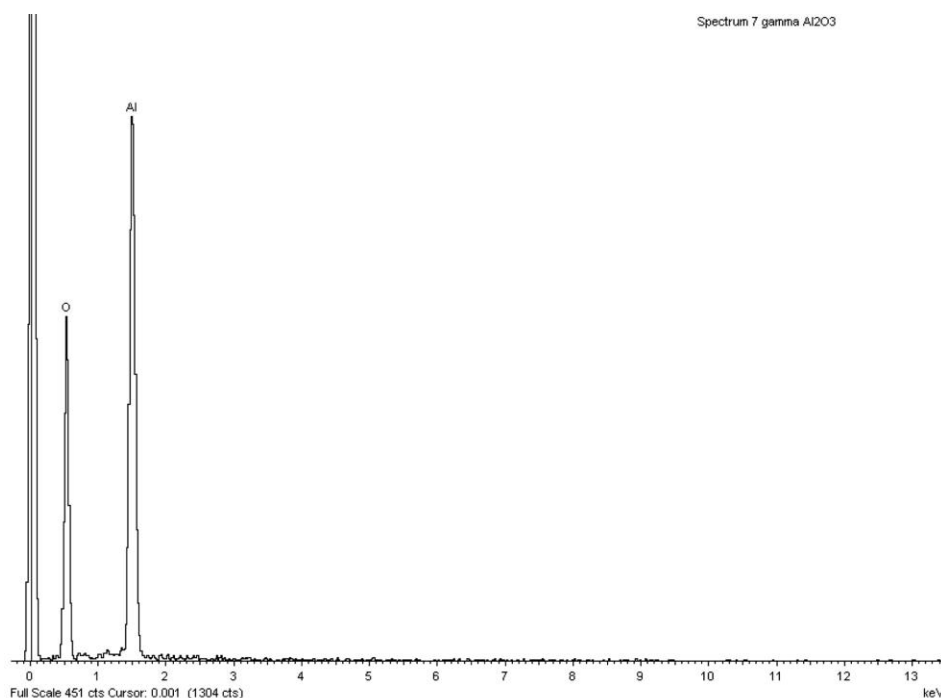


Figura 63: Analisi EDS degli aggregati di nanopolveri calcinate a 1250°C che erano state ricavate dalla sospensione a base di γ -allumina (lotto 1). L'analisi rivela la presenza di Al ed O.

Dall'immagine al SEM (Fig. 62) è evidente che la dimensione degli aggregati è estremamente variabile, passando da dimensioni prossime al d(50) fino ad aggregati maggiori di 1 μm . Si può, inoltre, osservare che alcuni aggregati hanno forme più irregolari anche se la maggior parte ha una forma rotondeggiante. La presenza di tali aggregati suggerisce che la calcinazione ha l'effetto di rafforzare ulteriormente gli agglomerati esistenti tra le singole nano-particelle.

Il sistema di calcinazione dell'allumina è molto importante per ottenere nanoparticelle con morfologia uniforme. Le nanopolveri di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono generalmente ricavate da precursori dell'allumina (idrossidi di Alluminio ed allumine di transizione) che devono essere calcinati. La temperatura di calcinazione, il tempo di stasi e l'*heating rate* hanno un effetto significativo sulla morfologia finale dell'allumina. Quando la temperatura è inferiore agli 800 °C, le particelle di allumina possono continuare a mantenere la loro morfologia originale. Se la temperatura richiesta supera gli 800 °C le particelle iniziano ad agglomerarsi.

Il tempo di calcinazione dipende dalle dimensioni del precursore; più piccola è la dimensione iniziale delle particelle, più breve è il tempo richiesto per la calcinazione, e maggiore è la temperatura utilizzata nel trattamento termico, più breve è il tempo richiesto per la calcinazione.²⁶³

6.3 Analisi TG-DTA delle nanopolveri di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Lo studio delle reazioni chimiche al variare della temperatura è di fondamentale importanza per studiare la sinterizzazione dei provini ceramici. La termogravimetria (TG) registra le variazioni di peso di un campione in funzione della temperatura e del tempo.

L'analisi termica differenziale (DTA), misurando simultaneamente le temperature del campione e del riferimento, in funzione del ciclo termico impostato, permette di ottenere informazioni sui processi endotermici ed esotermici che avvengono al variare della temperatura.

L'analisi TG/DTA è in grado di fornire informazioni fondamentali sui processi di trasformazione delle materie prime:

- evaporazione dell'acqua (TG e DTA)
- ossidazione delle sostanze organiche (TG e DTA)
- decomposizione di sostanze (TG e DTA)
- trasformazioni di fase (DTA)
- cristallizzazioni e/o formazione di nuove fasi (DTA)
- stabilità di un materiale ad una certa temperatura nel tempo (TG).

Nel nostro caso, lo scopo della prova è quello di identificare la temperatura di transizione da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ad $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le proprietà termiche sono state studiate contemporaneamente con termogravimetria (TG) ed analisi termica differenziale (DTA).

Le misurazioni sono state eseguite con lo strumento 409 STA (Netzsch-Geratebau GmbH, Selb, Germania). Una polvere di allumina è stata utilizzata come materiale di riferimento inerte e sono stati impiegati 40 ± 5 mg di nanopolveri di allumina. La velocità di riscaldamento, partendo da temperatura ambiente, è stata di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 1200°C . La prova è stata condotta in atmosfera ossidante statica.

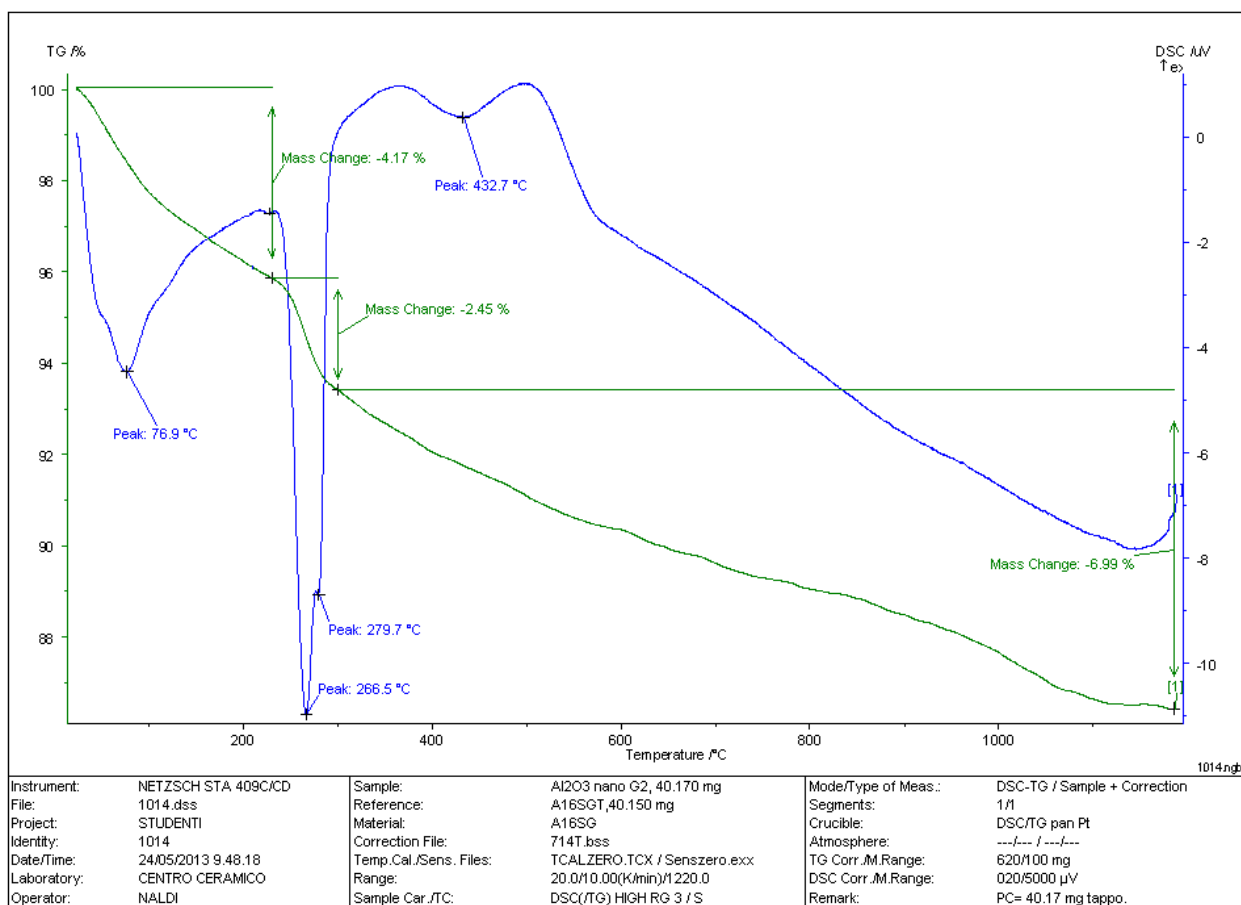


Figura 64: Grafico relativo alla prova TG-DTA

Nel dettaglio l'analisi termogravimetrica (TG, linea verde della Fig. 64) mostra una prima perdita di peso del 4.17% dalla temperatura ambiente a 230°C. Tra i 230°C e i 304 °C la perdita di peso è del 2.45%. Da 304°C a 1100°C la TG mostra una perdita di peso del 6.99%. A temperature superiori a 1100 °C il campione può essere considerato stabile.

La DTA (linea blu della Fig. 64) rivela un primo evento endotermico dalla temperatura ambiente a 218 °C con un picco a 76.9 °C ed un secondo evento endotermico tra 233 °C e 309 °C con due picchi chiari a 265.5 °C e 279.7 °C.

Un altro fenomeno endotermico viene registrato tra i 365 °C ed i 500°C con un picco a 432.7 °C. Per temperature superiori a 500 °C, avviene un unico fenomeno endotermico continuo fino a 1145°C. Per temperature superiori a 1150°C la DTA mostra l'inizio di un fenomeno esotermico.

La perdita di peso rilevata dalla TG fino a 230°C è dovuta alla perdita di umidità ed alla perdita di acqua da parte della bayerite durante la trasformazione in bohemite o in η -Al₂O₃ oppure in ρ -Al₂O₃. Il secondo step, da 230 °C a 304 °C, può essere attribuito alla

parziale deossidrilazione subita quando la boehmite si trasforma in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quando la temperatura aumenta da 304°C a 1145°C, la perdita di peso può essere associata ad un'ulteriore eliminazione degli ossidrili residui nella struttura cristallina della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.²⁶⁴ L'interpretazione del segnale DTA è stata eseguita seguendo sia lo schema sulle allumine di transizione riportato da Stumpf et al.²⁶⁵, sia il lavoro di Souza Santos et al.²⁶⁶ che i commenti di Mackenzie²⁶⁷ e di Vieira et al.²⁶⁸, i quali hanno descritto le reazioni coinvolte con lo schema qui sotto riportato:

$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ bayeryte $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ bohemite $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'ampio evento endotermico che si verifica dalla temperatura ambiente fino a 218 °C con il picco a 76.9 °C è dovuto alla perdita di umidità. I picchi a 265.5 °C e 279.7 °C sono dovuti alla decomposizione delle bayerite in bohemite. Il picco a 432.7 °C può essere attribuito alla disidratazione della bohemite per trasformarsi in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tale picco viene comunemente osservato a 525 °C, ma viene in letteratura viene riportato che "in un campione sintetico costituito da particelle di dimensioni molto piccole ci può essere un picco a 450 °C".²⁶⁹

Inoltre un recente studio teorico²⁷⁰ ha dimostrato che a $T = 425\text{ °C}$, la trasformazione della boehmite in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avviene in quanto a quella temperatura la boehmite diventa meno stabile, confermando così i risultati ottenuti da Wolverton e Hass.²⁷¹

Il fenomeno endotermico continuo che si verifica ad temperatura superiore a 500 °C e fino a 1145 °C, può essere attribuito alla trasformazione completa della bohemite in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ad un'ulteriore eliminazione degli ossidrili residui nella struttura cristallina della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.²⁷² Le altre trasformazioni (cioè da γ a δ e da δ a θ -allumina) non danno origine a segnali calorimetrici, in quanto si tratta di trasformazioni topotattiche.²⁷³ L'esotermia, che appare alla fine della curva DTA per temperature superiori ai 1150 °C, corrisponde alla trasformazione in α -allumina.²⁷⁴

6.4 Caratterizzazione delle nanopolveri di α -allumina: SEM, XRD

Tabella: Specifiche delle nano-polveri di α -Allumina fornite dal produttore

d(50) particelle	50nm
Metodo di produzione	SOL-GEL
Morfologia	Bastoncellare (rod-shaped)
Area specifica superficiale	~20 m ² /g

Tabella 2: Specifiche riportate dal produttore per le polveri di α -allumina

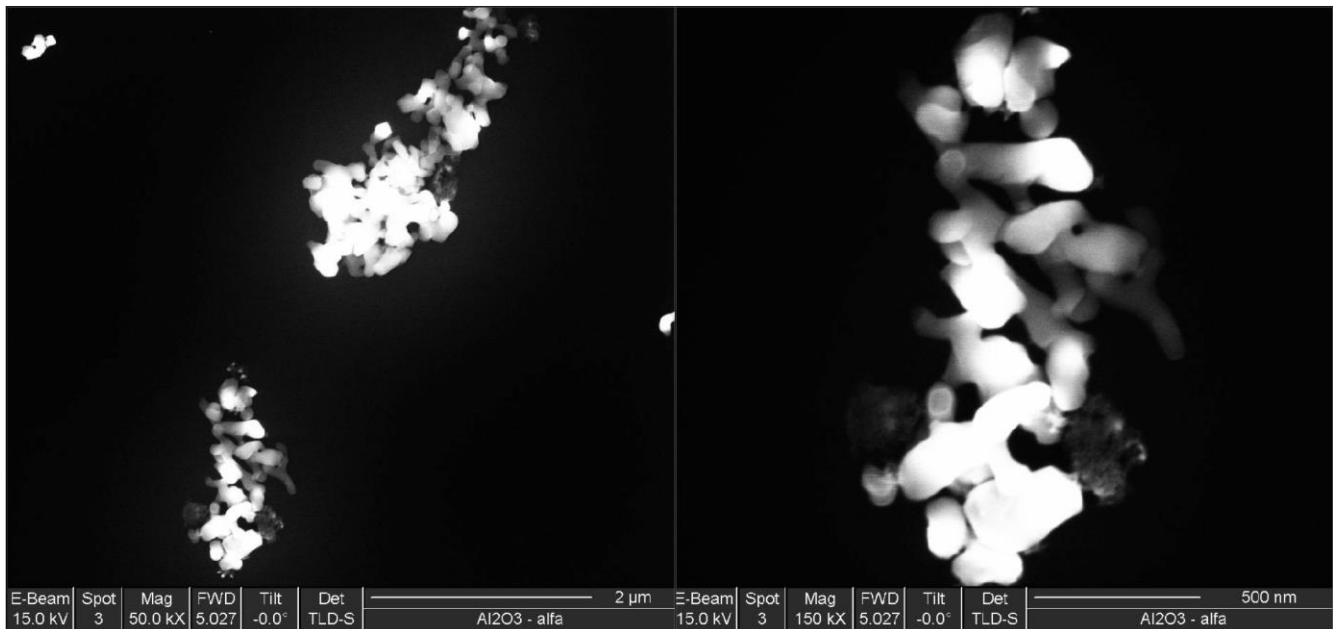


Figura 65: FEG-SEM delle nanopolveri di α -allumina con un d(50) di 50nm. Tratta da: Catalogo prodotti TEC-STAR 2016.

Il campo di applicazione dell'allumina non dipende solo dalla dimensione delle particelle, ma anche dalla forma. Le particelle di allumina esistono in diverse forme: bastoncino, fibrilla, fiocco e sfera. Particelle di allumina di forme diverse, hanno diverse proprietà, applicazioni fisiche e chimiche. Ad esempio, le nano-fibrille di allumina vengono spesso utilizzate come additivo per le resine epossidiche per migliorare la resistenza alla trazione e rigidità. L'allumina a fiocco viene generalmente utilizzata come seme aggiunto ad altri materiali ceramici in quanto migliora notevolmente la durezza.²⁷⁵

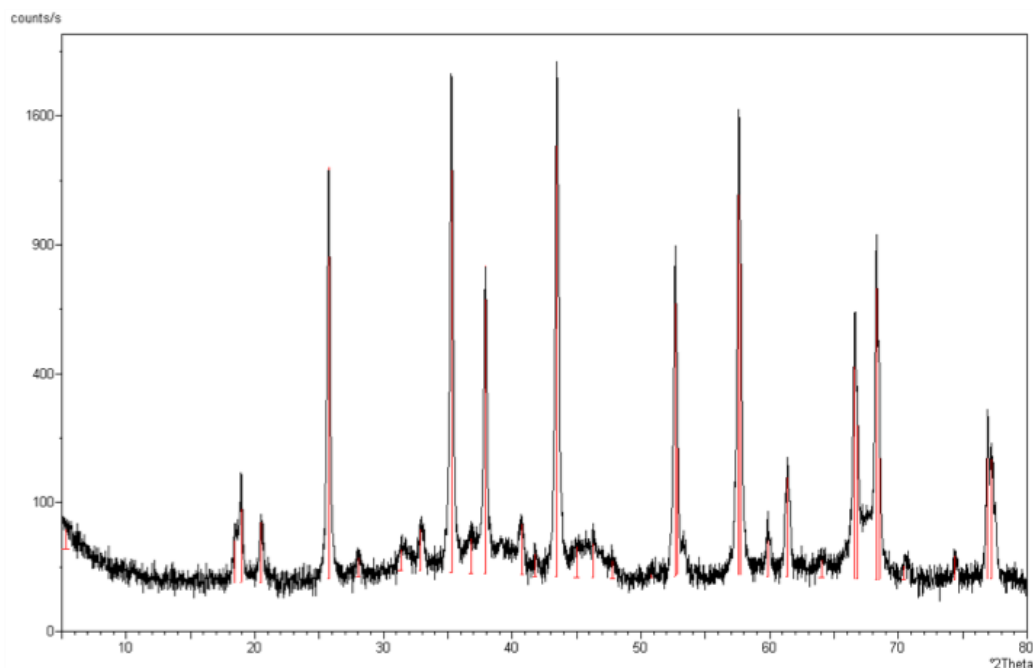


Figura 66: Pattern di diffrazione delle polveri ricavate dalla sospensione a base di α -allumina

Le fasi cristalline presenti sono state determinate attraverso il confronto con i diffrattogrammi JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Si può riscontrare la presenza di α -allumina (JCPDS 42-1468) e di piccole quantità di θ alumina (JCPDS 35-0121).

Poiché con il SEM non è stato possibile osservare la dimensione delle singole particelle costituenti la sospensione, è stata allegata alla tesi un'immagine eseguita al Microscopio Elettronico a Scansione con Sorgente a Emissione di Campo (FEG-SEM) presso l'Azienda Tec Star.

6.5 Analisi chimica delle nanopolveri

In questa ricerca di dottorato l'analisi chimica qualitativa e quantitativa delle polveri di α -allumina e γ -allumina è stata condotta tramite ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry) Serie Optima 3200 XL, Perkin Elmer (USA).

I risultati delle prove vengono riportati in Fig. 67.

α -ALLUMINA		γ -ALLUMINA	
TIPO DI IMPUREZZA	PERCENTUALE	TIPO DI IMPUREZZA	PERCENTUALE
Fe_2O_3	0.02%	Fe_2O_3	0.03%
CaO	0.02%	CaO	0%
MgO	0%	MgO	0%
K_2O	0.01%	K_2O	0.02%
Na_2O	0.01%	Na_2O	0.05%
MnO_2	0%	MnO_2	0%
ZnO	0.01%	ZnO	0.01%
V_2O_5	0%	V_2O_5	0%
SnO_2	0%	SnO_2	0.01%
BaO	0.01%	BaO	0.01%
SiO_2	0%	SiO_2	0%

Figura 67: Analisi delle impurezze per il lotto 1 della sospensione di γ -allumina e per quella di α allumina.

L'analisi chimica delle polveri ricavate dalle nanospensioni rappresenta un aspetto importante dal momento che questa ricerca di dottorato si pone l'obiettivo di produrre prototipi di materiali nanostrutturati per uso biomedicale. Tali materiali devono rispondere a due specifiche norme: l'ISO 6474 e la ASTM F603-83.

In particolare, nel caso dell'allumina per uso biomedicale, SiO_2 e Na_2O devono essere inferiori allo 0.1% e la purezza maggiore del 99.5%.

Le impurezze rappresentano un elemento che non è stato intenzionalmente aggiunto alla polvere. La presenza di alcuni elementi può impedire l'utilizzo di un materiale in un determinato campo di applicazione. Un esempio tipico è la presenza del Sodio nelle polveri di allumina. Il Sodio infatti influenza la dispersione della polvere nella sospensione ed il comportamento durante la sinterizzazione, peggiorando in modo critico la qualità dei prodotti. Altre impurezze come la calcia e la silice, qualora presenti nelle polveri di allumina, tendono ad essere segregate ai bordi dei grani e ad influenzare le proprietà chimiche e fisiche in modo significativo.²⁷⁶

Le impurezze normalmente presenti al termine del Processo Bayer (ad esempio SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2), vengono solitamente rimosse e possono essere prodotte polveri di allumina con una purezza del 99.5% con Na_2O (contenuto tra lo 0.05 e lo 0.5%) come impurezza dominante. L'allumina calcinata a basso contenuto di soda contiene meno dello 0.1% di Na_2O e viene utilizzata per produrre diverse componenti per il campo biomedicale. Oggi sono disponibili polveri di allumina sub-micrometrica con purezza 99.8-99.9%.

Anche piccole quantità di alcune impurezze possono indurre una crescita anisotropa dei grani durante la sinterizzazione. La contemporanea presenza di Na_2O e SiO_2 determinerebbe la formazione di una fase intergranulare con tutte le altre impurezze presenti. Il comportamento di questa fase durante la sinterizzazione dipenderebbe dalla sua composizione. In generale, l'allumina di elevata purezza (> 99.99%) mostra una minore tendenza ad una crescita anormale del grano.²⁷⁷

Uno dei motivi che ci ha spinto all'utilizzo di nano-sospensioni commerciali è l'impossibilità di gestire le nanopolveri in una camera bianca con il rischio, durante i numerosi passaggi necessari per la produzione delle nanosospensioni, di una possibile contaminazione dei prodotti. Questo problema diventa tanto più importante se si considera che i materiali oggetto di questo lavoro di ricerca dovrebbero essere destinati all'uso in campo odontoiatrico.

Diversi studi hanno direttamente affrontato l'influenza del Calcio sulla crescita dei grani nell'allumina policristallina. In particolare Bae e Baik²⁷⁸ hanno correlato la presenza di una concentrazione di CaO superiore a 30 ppm con un aumento anormale dei grani di allumina. Un contenuto di SiO_2 e di Na_2O superiore allo 0.03% è in grado di influenzare il ritiro, la densità del sinterizzato e le proprietà meccaniche.²⁷⁹

L'utilizzo dell' MgO come dopante sarebbe in grado di minimizzare l'effetto che hanno impurezze quali CaO e SiO_2 sulla crescita dei grani.²⁸⁰

6.6 Distribuzione granulometrica delle polveri

L'analisi granulometrica è stata condotta utilizzando un granulometro laser Mastersizer 2000 (Malvern, UK) (Fig. 68) in grado di rilevare la dimensione delle particelle nel range 0.02-2000 μm .

La distribuzione granulometrica delle particelle di un materiale influenza fortemente le alcune caratteristiche tecnologiche dei prodotti:

- reologia delle sospensioni
- porosità e densità dei pezzi formati
- reattività delle polveri.

L'analisi granulometrica permette di ottenere informazioni su:

- distribuzione dimensionale delle particelle (curva cumulativa e/o differenziale)
- influenza delle operazioni di macinazione

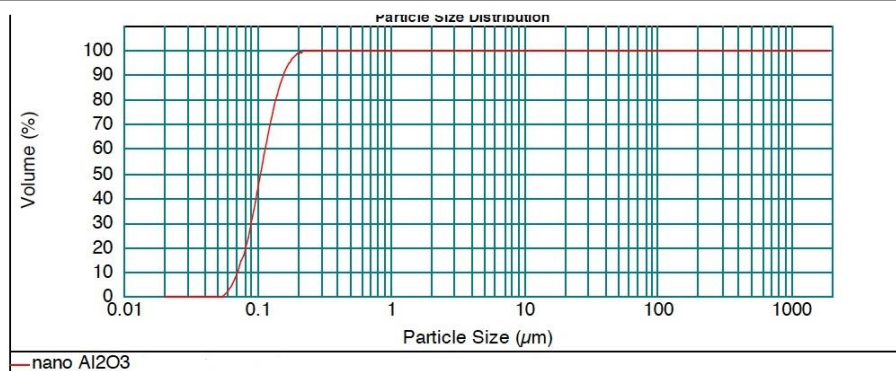


Figura 68: Lo strumento utilizzato per svolgere l'analisi granulometrica.

CENTRO CERAMICO

Analisi granulometrica

Sample name: nano Al2O3		Accessory name: Hydro 2000MU (A)	
Number of this sample: 5988	Operator name: Ridolfi	Measured:	
SOP name:	Suspending liquid: Water	Surfactant name:	
Stirrer speed: RPM	Ultrasonic duration: s	Ultrasonic level: 10	μ
Operator Notes: Average of 2 measurements: 5988-5989. 2000 rpm			
d (10): 0.072 μm	d (50): 0.106 μm	d (90): 0.158 μm	Residual: 4.680 %



Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00
0.020	0.00
0.030	0.00
0.040	0.00
0.050	0.00
0.075	12.51
0.100	30.62
0.150	43.69
0.250	13.11
0.500	0.07
1.000	0.00



MASTERSIZER



Malvern Instruments Ltd.
Malvern, UK
Tel : +[44] (0) 1684-892456 Fax +[44] (0) 1684-892789

Mastersizer 2000 Ver. 2.00
Serial Number : 34110-16

Figura 69: Analisi granulometrica delle polveri costituenti la sospensione di γ -allumina (lotto 2).

I risultati ottenuti (Fig. 69) mostrano che la distribuzione della dimensione delle particelle è omogenea e ristretta. Il valore del $d(50)$ si attesta attorno a 100 nm. La dimensione rilevata corrisponde, in effetti, alla dimensione degli agglomerati. L'analisi evidenzia gli agglomerati di particelle che non vengono distrutti durante la fase di dispersione con gli ultrasuoni che è stata effettuata subito prima di iniziare l'analisi granulometrica.

Il test eseguito con il granulometro laser ha calcolato un $d(50)$ delle particelle di 100nm mentre quello fornito dal produttore e le immagini ottenute al SEM ed al FEG-SEM evidenziano una granulometria più fine (il $d(50)$ riportato dal produttore è di 50nm). A tal proposito bisogna sottolineare come nel test sia stata utilizzata una sospensione tal quale senza disperdente. L'utilizzo infatti di una sospensione ottimizzata con l'adeguata concentrazione di disperdente può infatti modificare in modo significativo il risultato del test al granulometro dal momento che il disperdente è in grado di massimizzare la repulsione tra le nano-particelle prevenendo la formazione agglomerati rilevati durante la prova. In particolare, uno studio recente²⁸¹ ha dimostrato come un test eseguito con un granulometro laser su nano-particelle potesse misurare un $d(50)$ pari a 63nm in presenza del disperdente ed un $d(50)$ pari a 660nm in assenza del disperdente. La presenza di agglomerati di particelle può quindi effettivamente influenzare la distribuzione granulometrica misurata determinando risultati "non realistici".²⁸²

In generale una distribuzione granulometrica stretta delle polveri favorisce, rispetto a quelle monodimensionali oppure a polveri con ampie distribuzioni, la sinterizzabilità delle polveri ed un efficace controllo microstrutturale, a condizione che gli agglomerati delle polveri di partenza vengano distrutti con mezzi appropriati.²⁸³ La presenza di molti agglomerati determina inoltre un ritiro non omogeneo del provino provocandone la deformazione.²⁸⁴

Le caratteristiche ideali delle nanoparticelle che sono necessarie per raggiungere impaccamento uniforme e densità elevate comprendono:

1. dimensione delle particelle nel range nanometrico
2. distribuzione granulometrica stretta
3. forma delle particelle equiassica
4. particelle dense

Un sistema con un'ampia distribuzione granulometrica è incline ad un'esagerata crescita dei grani durante la sinterizzazione. Le grandi particelle, anche se in un numero basso, si comportano come nuclei per la crescita del grano. Le particelle di dimensioni molto elevate hanno un effetto negativo sulle diverse proprietà dei materiali ceramici.²⁸⁵

Un'ampia distribuzione granulometrica determina la presenza di pori più grandi, può indurre una maggiore crescita del grano e compromettere la densificazione del

materiale. Il controllo della distribuzione granulometrica delle polveri rappresenta quindi essere un modo efficace per controllare l'evoluzione microstrutturale di un componente sinterizzato.²⁸⁶

La cinetica di crescita del grano è fortemente influenzata dalla distribuzione granulometrica. Se la distribuzione è ampia, la crescita dei grani più grandi a spese dei più piccoli è molto più veloce rispetto a quello che accade in presenza di una distribuzione granulometrica stretta.

In aggiunta una stretta distribuzione granulometrica è in grado di migliorare i valori di densità teorica raggiunti dai prodotti sinterizzati.²⁸⁷ Una distribuzione granulometrica troppo ampia può anche provocare una separazione tra le particelle più fini e quelle più grandi all'interno dello strato colato producendo un ritiro non omogeneo in fase di essiccazione. Tale fenomeno risulta ovviamente più accentuato nelle sospensioni non stabili che contengono miscele di particelle bimodali.²⁸⁸

6.7 Stabilità delle sospensioni di partenza

Le nano-sospensioni utilizzate in questa ricerca di Dottorato sono state realizzate dall'azienda Tec Star S.r.l (Campogalliano, MO). I potenziali Zeta (ζ), in funzione del pH, delle sospensioni tal quali sono stati misurati presso l'Azienda stessa e vengono riportati nelle Figure 70, 71 e 72 per ciascuno dei lotti utilizzati. I potenziali Zeta sono stati misurati a temperatura ambiente con lo strumento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Questo strumento che è dedicato all'analisi di sospensioni colloidali a base acquosa, sfrutta il principio dell'*Electrophoretic Light Scattering* (ELS).

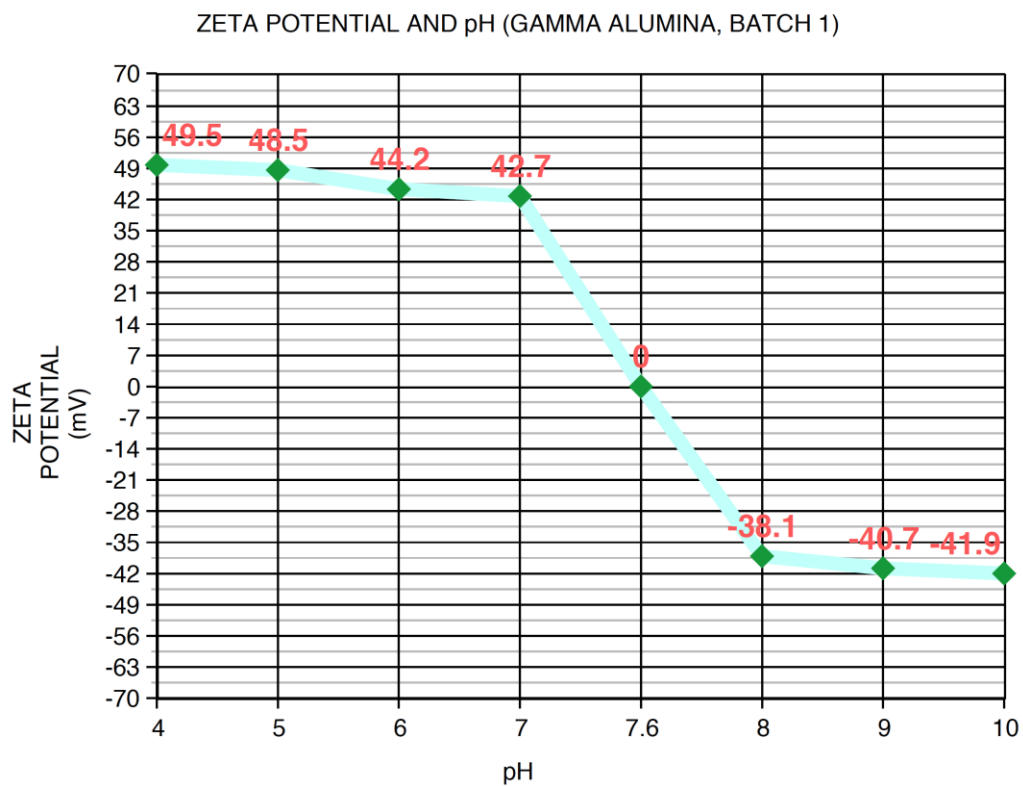


Figura 70: Potenziali zeta (ζ) misurati per il lotto 1 della sospensione tal quale a base di γ -allumina al 24% in peso.

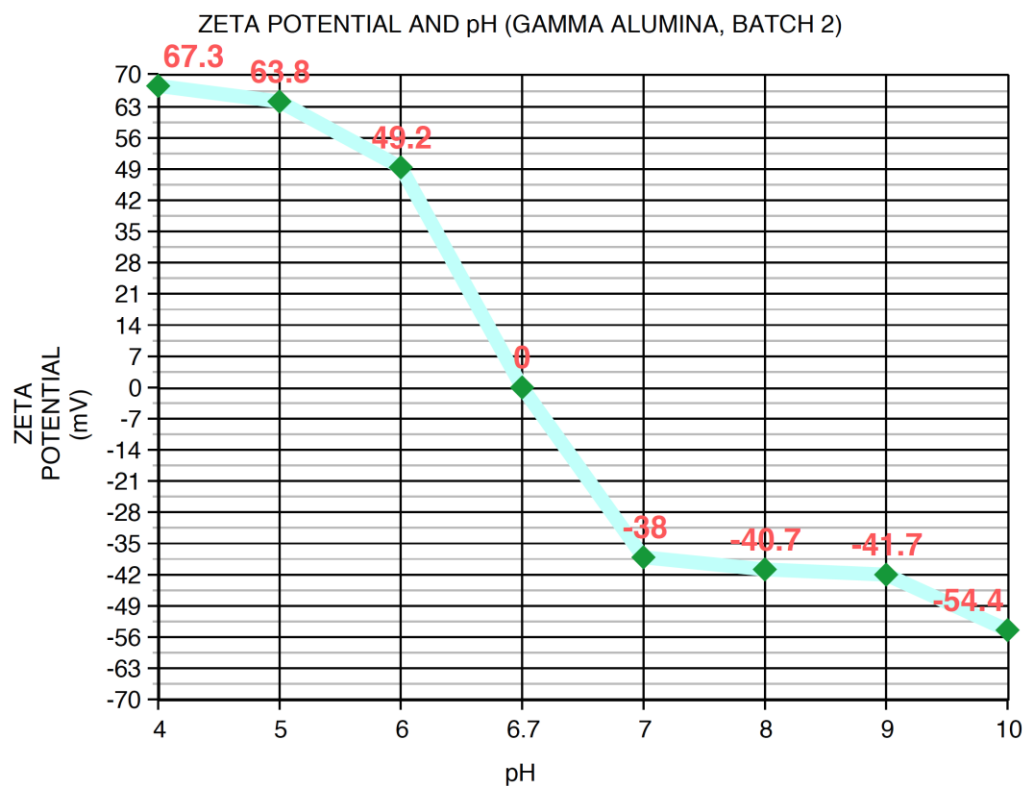


Figura 71: Potenziali zeta (ζ) misurati per il lotto 2 della sospensione tal quale a base di γ -allumina al 24% in peso.

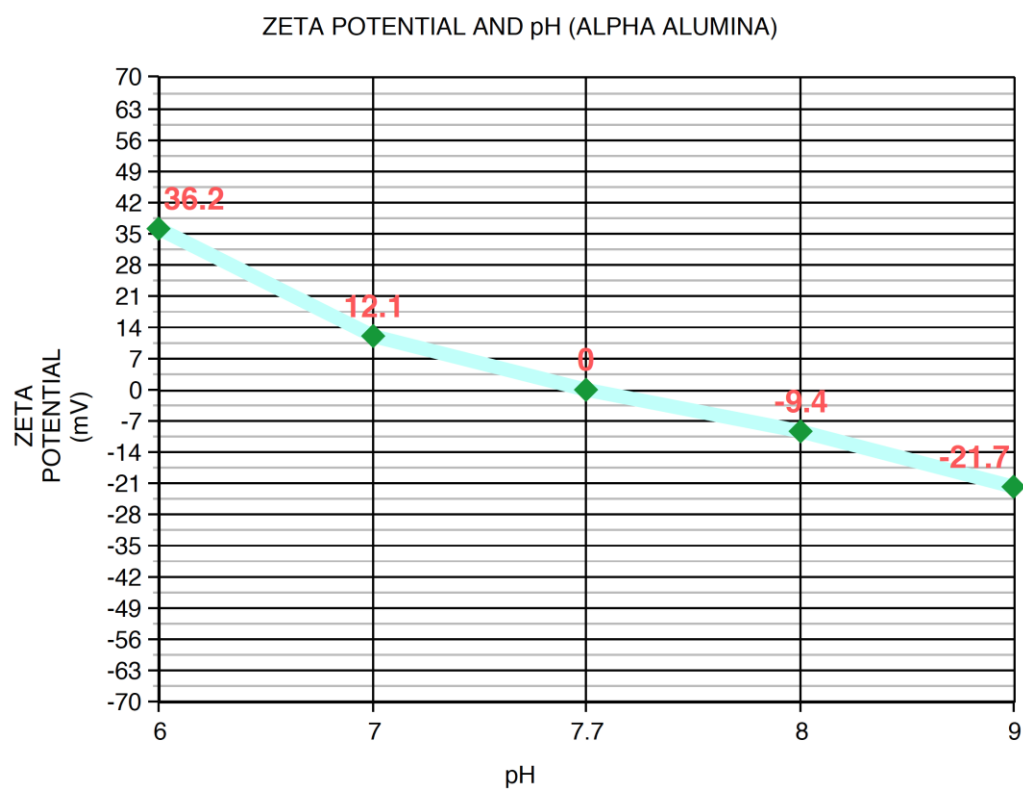


Figura 72: Potenziali zeta (ζ) misurati per la sospensione a base di α -allumina al 24% in peso.

7. Formatura e sinterizzazione

7.1 Additivi testati sulle sospensioni: disperdenti, leganti, plasticizzanti e dopanti.

I Disperdenti

Per superare la spontanea tendenza delle particelle ad agglomerarsi a causa delle forze di attrazione (forze di van der Waals), è necessario aumentare le forze repulsive. Questo risultato può essere raggiunto attraverso l'impiego d'idonei disperdenti.

I disperdenti possono essere classificati in diversi gruppi a seconda del tipo meccanismo di stabilizzazione che promuovono e la loro efficienza è una funzione sia delle caratteristiche del mezzo disperdente che dell'interfaccia solido/liquido.

In un mezzo polare come l'acqua, le particelle ceramiche anfotere sviluppano un doppio strato elettrico, il cui spessore dipende dalla concentrazione del potenziale determinato dagli ioni (cioè dal pH), che fornisce una repulsione elettrostatica. La presenza di un elettrolita varia la carica superficiale e potenziale. La stabilizzazione della sospensione può essere ottenuta anche dall'adsorbimento di composti tensioattivi o di polimeri, in grado di fornire un ingombro sterico. Tali composti possono anche essere dotati di una carica elettrica, permettendo di raggiungere una stabilizzazione elettrosterica.²⁸⁹

Una combinazione dei meccanismi di repulsione di tipo "elettrostatico" e "sterico" può essere ottenuta impiegando polielettroliti disperdenti.

Questo è il caso dell'Acido poliacrilico che è un disperdente polimerico ampiamente usato per le sospensioni acquose di allumina.²⁹⁰

Santhiya et al.²⁹¹ hanno dimostrato che l'adsorbimento di questi polielettroliti è molto superiore a pH basso. D'altra parte, il grado di dissociazione e le cariche negative del polimero aumentano con il pH. Pertanto, la conformazione dei polimeri adsorbiti su superfici solide dipende dal pH. Per pH bassi, si forma uno strato adsorbito tipo "pancake" mentre per valori elevati di pH, la repulsione elettrostatica induce il polimero ad acquisire una conformazione "a spazzola" (Fig. 73).^{292,293}

Una concentrazione troppo elevata di additivi polimerici può determinare però la flocculazione della sospensione (Fig. 74).²⁹⁴

Substance	Mechanism
Potential-determining ions (pH)	Electrostatic repulsion
Electrolytes (inorganic salts)	Electrostatic repulsion
Surfactants (amphiphilic chains)	Adsorption+Electrostatic repulsion
Adsorbed polymers	Steric hindrance
Adsorbed charged polymers	Steric hindrance+Electrostatic repulsion
Coupling agents	Adsorption+Electrostatic repulsion
Non-adsorbing polymers	Depletion stabilisation

Figura 73: Meccanismo di azione alcuni dei più comuni tipi di disperdenti utilizzati nella lavorazione della ceramica. Tratta da: Dickerson J.H, Boccaccini A.R "Electrophoretic Deposition of Nanomaterial" Springer 2012, pagina 82.

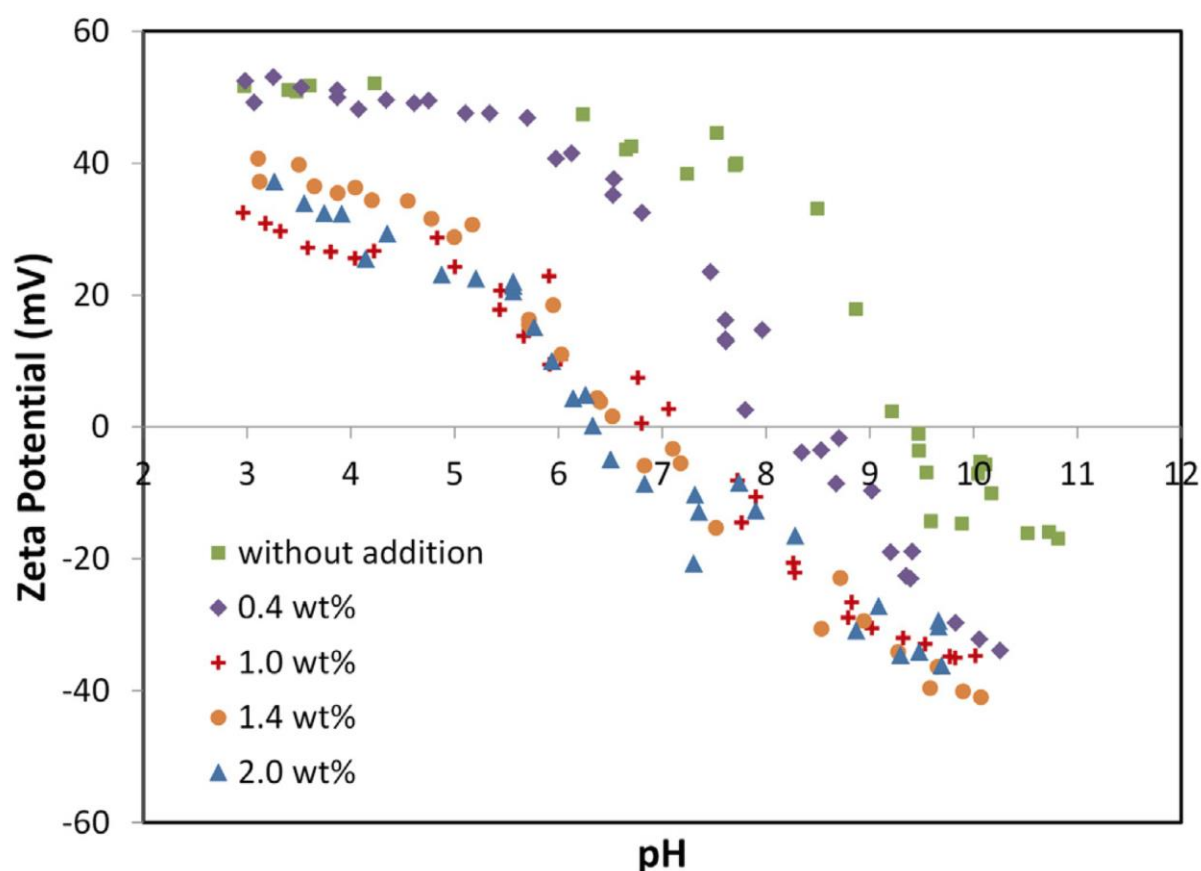


Figura 74: Effetto dell'aggiunta di diverse concentrazioni di acido ascorbico sul Potenziale Zeta di una sospensione acquosa al 40% in volume di γ -allumina con un diametro medio delle particelle di 30nm. Tratto da: Cinar S., Akinc M. "Ascorbic acid as a dispersant for concentrated alumina nanopowder suspensions" Journal of the European Ceramic Society 2014;34(8):1997–2004.

1) Tri-ammoninio citrato (TAC)

Il TAC è un disperdente noto per le sospensioni dell'allumina in soluzione acquosa.^{295,296} Quando il TAC viene impiegato allo 0.3% in peso, in sospensioni acquose di allumina nanometrica (diametro 30nm), la superficie delle particelle viene ricoperta dal citrato e si verifica una riduzione della viscosità della sospensione. L'aggiunta del TAC provoca uno shift del potenziale isoelettrico da pH 6.8 a 4.3. Lo spostamento dell'IEP in seguito all'aggiunta del TAC è dovuto alle seguenti ragioni: il gruppo carbossilico carico negativamente dissociato dal TAC è adsorbito sulla superficie allumina carica positivamente e di conseguenza la superficie è carica negativamente. Quando il TAC è adsorbito sulla superficie della particella di allumina, i gruppi ossidrilici associati con particelle di allumina reagiscono con i gruppi carbossilici del TAC idrato e questo si tradurrà in uno spostamento dell'IEP ad un valore più basso.²⁹⁷ Nel presente lavoro di ricerca è stato utilizzato del TAC con purezza del 98% (Sigma-Aldrich).

2) L-Acido Ascorbico

In tempi recenti l'acido ascorbico è stato proposto come disperdente per le nano-sospensioni a base di allumina. L'acido ascorbico è facile da reperire e poco costoso. Inoltre rappresenta un additivo di tipo organico non tossico ed ha un grande potenziale per essere usato come disperdente in una varietà di applicazioni industriali.

Alcuni Autori²⁹⁸ riportano come con l'aggiunta dell'1.0% in peso di Acido Ascorbico, la viscosità di una nanosospensione di allumina è diminuita da 0.46 Pa.s a 0.01 Pa.s ad una velocità di taglio di 100 s^{-1} . A tale concentrazione il flusso era completamente newtoniano e questo confermava il buon livello di dispersione delle nanopolveri. Ulteriori aggiunte di acido ascorbico determinavano invece un aumento delle viscosità fino ad indurre la flocculazione della sospensione.

Il ruolo dell'acido ascorbico come disperdente è attribuibile alla sua forte interazione specifica con la superficie dell'allumina. Le analisi ATR-FTIR (Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata) e le misurazioni del potenziale zeta hanno mostrato come l'acido ascorbico venga adsorbito sulla superficie dell'allumina. L'assorbimento di ioni ascorbato sulla superficie determinato una diminuzione dell'IEP dell'allumina da 9 a circa 6.5. Il Livellamento della IEP indica che l'assorbimento ha avvicinato il valore limite, in particolare quando si raggiunge l'1.0% in peso. Infatti, la viscosità minima è stata ottenuta con questa concentrazione, probabilmente perchè rappresenta quella che permette di ottenere un monostrato di ricoprimento della superficie delle particelle di allumina. Poiché l'acido ascorbico è molto solubile in

acqua, un'ulteriore aggiunta di acido ascorbico si accumulerebbe in soluzione. A causa della piccola distanza che separa le nanopolveri nelle sospensioni concentrate, le molecole di acido ascorbico in eccesso possono formare ponti tra le particelle di allumina. Un ulteriore vantaggio dell'acido ascorbico è che viene completamente rimosso durante il processo di burnout e per tale ragione offre la possibilità di ottenere provini con elevata purezza ed uniformità micorstrutturale. Nel presente lavoro di ricerca è stato utilizzato del L-Acido Ascorbico con purezza del 99% (Sigma-Aldrich).

3) Dolapix CE64

Il Dolapix CE64 (Zschimmer-Schwarz) (Fig. 75), che rientra nella categoria dei polielettroliti elettrosterici, è un disperdente organico (acido carbossilico) privo di alcali e con una massa molecolare di 320 g/mol. Il produttore suggerisce di utilizzarlo a concentrazioni variabili tra lo 0.1% e lo 0.5% in peso, a seconda del contenuto solido della sospensione, ma non fornisce indicazioni per l'utilizzo specifico con nanopolveri ceramiche.²⁹⁹

L'aggiunta dell'1% di disperdente ad una sospensione al 60% in peso ha determinato uno spostamento del punto isoelettrico (IEP) da pH 8.4 a pH 3-4 e ha consentito di raggiungere un potenziale zeta pari a ± 40 mV.³⁰⁰ È stato dimostrato come il meccanismo di azione di questo disperdente sia di tipo elettrosterico. Secondo il produttore questo disperdente si dimostra efficace nel range di pH 6-10.

Questo disperdente si è dimostrato efficace sia con sospensioni a base di allumine di transizione che con l' α -allumina.³⁰¹

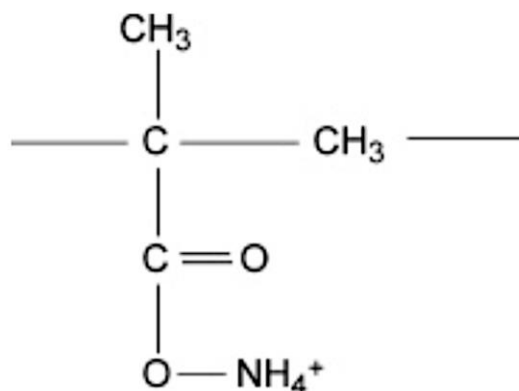


Fig. 1. Chemical structure of the dispersant.

Table 1

Characteristics of Dolapix CE 64 dispersant (as provided by manufacturer)

Appearance	Yellowish liquid
Active matter	Approximately 65%
Solubility	Water-miscible
Density (20 °C)	Approximately 1.2 g/cm ³
pH	Approximately 7

Figura 75: Scheda tecnica del Dolapix CE64. Tratta da: catalogo Zschimmer-Schwarz

4) Dispex® AA 4040 (BASF)

Dispex® AA 4040 (Fig. 76) è basato su basato sull'acido poliacrilico, in particolare su un co-polimero del poliacrilato di ammonio.

Questo prodotto è stato impiegato in sospensioni contenenti allumine di transizione.³⁰²

Il produttore suggerisce l'utilizzo nel range di pH 5 – 10.5 e con una concentrazione variabile tra lo 0.5 ed il 2% in peso.

solvent	water
density at 20 °C (68 °F)	~ 1.30 g/cm ³
solid content	~ 45 %
active content	~ 40 %
viscosity at 20 °C (68 °F)	~ 400 mPa·s
pH	~ 7.5

Figura 76: Scheda tecnica Dispex® AA 4040 da catalogo Basf

5) D-Fruttosio

L'azione di dispersione operata dal D-Fruttosio si basa su un meccanismo differente rispetto a quello degli altri disperdenti testati.

Tipicamente, la viscosità delle sospensioni aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle. Le sospensioni contenenti nanopolveri presentano viscosità elevate perchè le distanze di separazione tra le particelle sono ridotte e ciò favorisce la formazione di agglomerati. Secondo alcuni Autori,³⁰³ il fruttosio sarebbe in grado di ostacolare l'agglomerazione delle particelle soprattutto per effetto sterico.

Altri Autori³⁰⁴ invece hanno spiegato il meccanismo di azione del fruttosio introducendo il concetto dell'acqua legata. Poiché l'acqua legata, che esiste intorno alle nanoparticelle, non contribuisce come solvente nella sospensione, ma si comporta come una parte della polvere, il contenuto solido efficace aumenta e contribuisce a determinare le alte viscosità delle nano-sospensioni di allumina. Inoltre la sovrapposizione delle molecole di acqua legate alle particelle determina la formazione di dipoli. È stato dimostrato che, mentre per polveri di dimensioni sub-microniche la frazione acqua legata è trascurabile, diventa notevole nel caso di nanopolveri, determinando viscosità più elevate rispetto a quanto previsto dai modelli esistenti.

L'aggiunta di fruttosio alle sospensioni riduce la viscosità spiazzando le molecole d'acqua adsorbite dalla superficie delle particelle. Questo processo aumenta la quantità di acqua libera in sospensione, ripristinando la distanza tra le particelle ed ostacolando l'agglomerazione.³⁰⁵ Questo disperdente è stato impiegato con successo sia con la γ -allumina che con l' α -allumina.³⁰⁶

Le concentrazioni testate negli studi presenti in letteratura variano, tra l'1 ed il 20% in peso, anche non se non ci sarebbero miglioramenti superando il 10%.³⁰⁷

Nel presente lavoro di ricerca è stato utilizzato del D-fruttosio con purezza superiore al 99% (Sigma-Aldrich).

I Leganti

Nello slip casting, il legante fornisce plasticità al materiale ed aiuta il processo di formatura (Fig. 77). Esistono molti leganti, solo alcuni dei quali sono solubili in acqua.

I leganti organici hanno la proprietà di essere adsorbiti sulla superficie delle polveri ceramiche e quindi legarle insieme.

I leganti sono utilizzati per conferire resistenza al pezzo ceramico in fase verde formando ponti tra le particelle e permettendo una più sicura manipolazione del prodotto. Il legante però può influenzare la densità del prodotto finale sinterizzato. Quantitativi eccessivi di legante possono modificare le proprietà reologiche della sospensione provocandone la flocculazione con conseguente riduzione della densità e della resistenza meccanica dei pezzi ottenuti. Quantitativi eccessivi di legante possono determinare un aumento della porosità. Pertanto è necessario controllare attentamente la quantità di legante nella sospensione.

Lo scopo del legante è differente quando viene aggiunto alle polveri per realizzare un pezzo ceramico per pressatura o quando viene utilizzato all'interno di una sospensione ceramica. Nelle polveri destinate ad essere sottoposte ad un ciclo di pressatura viene aggiunto un legante plasticizzante che permette alle polveri di compattarsi ed al pezzo ceramico di raggiungere una densità in verde sufficiente. Il legante viene utilizzato nelle sospensioni per migliorare le proprietà meccaniche del provino allo stato verde.

Tra i leganti più frequentemente utilizzati nelle sospensioni ceramiche ne ricordiamo tre: il polietilenglicole (PEG), l'alcool polivinilico (PVA) e la metilcellulosa.

Il PEG, da un punto di vista commerciale, è disponibile in pesi molecolari da 400 a 12.000. I pesi molecolari più bassi sono liquidi a temperatura ambiente.

I pesi molecolari più alti si presentano invece come solidi cerosi che sono solubili in acqua, cloruro di metilene ed acetone. Il PEG è una sostanza chimica che brucia senza lasciare residui durante la sinterizzazione ma non è un legante in grado di conferire elevata resistenza al pezzo allo stato verde.

Il PVA è disponibile in soluzione in una vasta gamma di viscosità. In campo ceramico, generalmente si utilizza un legante completamente idrolizzato di media viscosità. Il PVA, al contrario del PEG, è considerato un legante forte ed è in grado di conferire buone proprietà meccaniche ai pezzi ceramici allo stato verde consentendone una manipolazione e lavorazione sicura. Anche il PVA brucia senza lasciare residui durante la sinterizzazione. Al contrario la metilcellulosa è un legante debole e lascia residui quando viene bruciata.³⁰⁸

Gli ultimi anni hanno visto un utilizzo sempre più frequente del PVA allo 0.5% in peso oppure del PVB (PoliVinilButirrale) anche nelle nano-sospensioni a base di allumina.

I leganti polimerici di tipo organico sono preferibili dal momento che durante il burn-out vengono eliminati in modo pulito lasciando pochi residui.³⁰⁹

I Plasticizzanti

I plasticizzanti modificano le caratteristiche del legante, rendendolo più facilmente deformabile. I plasticizzanti hanno funzione di ridurre la viscosità o la resistenza alla deformazione plastica degli impasti. Sono in genere sostanze organiche dal basso peso molecolare. Alcuni polimeri come il PEG possono fungere contemporaneamente da plasticizzante e legante.

Adiuvanti

L'MgO può facilitare la sinterizzazione dell'allumina, aumentando il grado di sinterizzazione del pezzo.

In linea di principio, al di sotto del limite di solubilità, l'MgO promuove la densificazione aumentando la concentrazione di difetti di punto e determinando un miglioramento della diffusione nel reticolo. Pertanto l'MgO agisce sul livello di densificazione aumentando direttamente il valore del coefficiente di diffusione al bordo del grano.³¹⁰

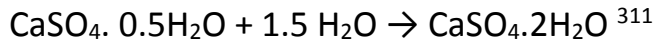
Al di sopra del limite di solubilità, l'MgO reagisce con Al_2O_3 formando la fase spinello (MgAl_2O_4) che precipita ai bordi del grano. Questi precipitati di spinello riducono la mobilità al bordo del grano e inibiscono la crescita dei grani.

Additive	Functions
Deflocculant	Particle charging, aid and maintain dispersion
Coagulant	Uniform agglomeration after dispersion
Binder/flocculant	Modify rheology, retain liquid under pressure, yield strength, green strength, adhesion
Plasticizer	Change viscoelastic properties of binder at forming temperature, reduce T_g of binder
Lubricant	Reduce die friction (external), reduce internal friction, mold release
Wetting agent	Improve particle wetting by liquid, aid dispersion
Antifoam	Eliminate foam
Foam stabilizer	Stabilize foam
Antistatic agent	Charge control of dry powder
Chelating agent/sequestering agent/precipitant	Inactivate undesirable ions
Antioxidant	Retard oxidative degradation of binder

Figura 77: Additivi e funzioni presenti nelle sospensioni ceramiche. Tratto da: J.S. Reed "Principles of ceramic processing", 2nd ed., J.Wiley and Sons, 1995.

Preparazione degli stampi in gesso

Il materiale più comunemente utilizzato per realizzare stampi per lo slip casting è il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La reazione avviene tra gesso di Parigi ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ed acqua secondo lo schema



In questa ricerca lo stampo è stato realizzato miscelando 400 grammi di acqua e 540 grammi di gesso di Parigi (Primosupra 74, Overlack) (Fig. 78). La fase di miscelazione è stata eseguita tramite un miscelatore per barbotine ceramiche per circa 1 minuto ad una velocità di circa 350-400rpm. Terminata la miscelazione, il gesso è stato colato all'interno di uno stampo in teflon completamente smontabile.

Dopo circa 2 ore, completata la reazione di presa del gesso, lo stampo in gesso è stato rimosso da quello in teflon ed è stato fatto essiccare in aria per 2 ore.

Poi lo stampo in gesso è stato inserito in un essiccatore ventilato ad una temperatura di 40°C per completare rimozione di acqua. Globalmente il processo di essiccamento del gesso richiede circa 1 giorno.³¹²

Dopo la reazione di presa, la superficie interna dello stampo in teflon è stata accuratamente ripulita.

I gessi utilizzati per realizzare gli stampi per lo slip casting permettono di ottenere superfici levigate e con un'ottima capacità di riproduzione dei dettagli. Inoltre questi gessi sono caratterizzati da un breve tempo di presa, da piccola espansione dimensionale ($\approx 0.17\%$) e da un basso costo. Solitamente vengono impiegati gessi con rapporto in peso acqua/gesso di 60/100 oppure di 80/100.

Lo stampo deve soddisfare i seguenti tre requisiti:

- 1) Lo stampo di colata deve essere così poroso da assorbire il solvente
- 2) Lo stampo deve possedere una resistenza alla compressione di almeno (0.4 N/mm^2).
- 3) Lo stampo deve mantenere una resistenza alla compressione di almeno (0.2 N/mm^2) se sottoposto a riscaldamento.³¹³

CARATTERISTICHE DEL GESSO PRIMOSUPRA 74				
RAPPORTO GESSO/ACQUA	VOLUME DEI PORI CAPILLARI ATTIVI (%)	ESPANSIONE (%)	RESISTENZA A COMPRESSIONE (N/mm^2)	TEMPO DI PRESA INIZIALE (MIN)
1,35:1	47	0,2	29	14

Figura 78: Caratteristiche tecniche del gesso utilizzato per la realizzazione degli stampi.

Realizzazione degli stampi in materiale siliconico

Gli stampi cilindrici utilizzati per il processo di formatura dei campioni sono stati realizzati in materiale siliconico utilizzando un prodotto bicomponente per modellismo (RAST DERANAUO RDS5303). Le componenti A e B del prodotto sono state miscelate seguendo le istruzioni suggerite dal produttore. Il tempo di indurimento del materiale è di circa 1 ora. Ciascuno degli stampi realizzati presentava due forme cilindriche di dimensioni differenti.

Il cilindro più piccolo misurava:

- Diametro: 12.93 mm
- Altezza: 15.22 mm
- Volume totale: 1.985 cm³

Mentre il cilindro più grande aveva le seguenti misure:

- Diametro: 13.30 mm
- Altezza: 15.57 mm
- Volume totale: 2.162 cm³

La scelta di utilizzare un materiale siliconico per realizzare gli stampi è legata alla possibilità di riutilizzare più volte gli stampi, alla facilità di rimozione del provino dallo stampo ed alla possibilità di ripulirlo completamente.

Filtri utilizzati

Le membrane utilizzate (Sartorius sterili ed idrofile di diametro 47mm, Fig. 79) per il processo di slip casting e per quello di pressure slip casting sono in nitrato di cellulosa e dotate di una porosità (soglia di ritenzione delle particelle) pari a 0.2µm. Lo spessore di ciascuna membrana è di circa 120 - 130 µm.

La necessita' di utilizzare un filtro da interporre tra lo stampo in gesso ed il campione deriva dalla possibilità che il gesso possa contaminare il campione durante la fase di slip casting, come dimostrato dallo studio di Park et al.;³¹⁴ in particolare la contaminazione con CaO può determinare la comparsa di una microstruttura non omogenea caratterizzata dalla contemporanea presenza di grani orientati con lo stesso asse e di grani allungati orientati in maniera differente.

Il colaggio è stato eseguito su stampi in gesso con apposizione di due filtri in nitrocellulosa interposti ciascuno in grado di filtrare particelle di un diametro pari a

0.2 μ m . Nel corso della ricerca di dottorato, è stata anche valutata l'influenza di un numero differente di filtri (da 0 filtri fino ad un massimo di 3 filtri) e, sulla base dei tempi di colaggio e dello spessore del provino allo stato verde, è stato deciso di utilizzare 2 filtri.

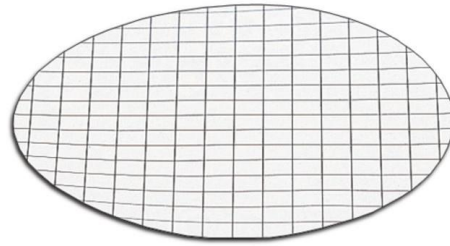


Figura 79: Una delle membrane utilizzate per processo di slip casting e di pressure slip casting

Dispersione della sospensione

Il contenitore in polietilene della sospensione è stato mantenuto in agitazione per 24 ore con un agitatore meccanico prima di procedere alla dispersione.

Nel corso della ricerca di Dottorato sono stati testati tempi di ultrasonicazione da 0 a 10 minuti, adottando una pausa di 1 oppure 2 minuti dopo ogni minuto di ultrasonicazione, al fine di evitare il surriscaldamento della sospensione.

Solo le sospensioni concentrate sono state sottoposte ad ultrasonicazione (sonda ad ultrasuoni Hielscher UP400S) per 10 minuti totali (2 minuti di ultrasuoni intervallati da 2 minuti di pausa) cercando di ridurre il riscaldamento della sospensione mantenendo il contenitore della sospensione in una soluzione di acqua e ghiaccio.

Questa scelta è stata fatta per compensare il maggiore rischio di formazione di agglomerati dovuto alla ridotta distanza interparticellare che si viene creare nelle nano-sospensioni concentrate.

I risultati delle prove di reologia eseguite nel corso degli anni del Dottorato ci poi hanno indotto ad utilizzare un tempo di dispersione pari a 3 minuti. Nel corso della ricerca di dottorato è stato anche valutato l'effetto della riduzione della potenza della sonda ad ultrasuoni, operando cicli di dispersione della stessa durata ma con potenze del 30%

oppure del 50% di quella massima. Questi cicli, pur riducendo il rischio di surriscaldamento della sospensione, non si sono rivelati efficaci nella distruzione degli agglomerati.

Pertanto, le sospensioni ottimizzate sono state sottoposte a dispersione con sonda ad ultrasuoni (Hielscher UP400S) utilizzata al 100% della potenza per 3 minuti totali (1 minuto di ultrasonicazione intervallato da 1 minuto di pausa) immergendo un contenitore in polietilene da 500 cm³ in un becker contenente acqua con ghiaccio per evitare l'eccessivo surriscaldamento della sospensione.

Le caratteristiche della sonda utilizzata per la fase di ultrasonicazione sono riportate nella Fig. 80.

SONDA AD ULTRASUONI HIELSCHER UP400S				
MODELLO/ DENOMINAZIONE	MAX IMMERSIONE (mm)	DIAMETRO (mm)	MAX AMPIEZZA (μm)	MAX DENSITA' POTENZA SONORA (W/cm)
SD14D/TIP 14	90	14	125	105

Figura 80: Caratteristiche tecniche della sonda ad ultrasuoni utilizzata.

Il meccanismo di dispersione ad ultrasuoni nei mezzi coinvolge sia fenomeni di cavitazione (formazione, crescita e implosione di bolle con conseguente rottura di agglomerati) che di streaming acustico. La tendenza all'agglomerazione delle particelle (soprattutto a causa delle forze di Van Der Waals) aumenta quando la dimensione delle particelle diminuisce. Le nanoparticelle possono riorganizzarsi di nuovo in clusters di diverse centinaia di nanometri appena terminata l'ultrasonicazione, se la sospensione non è sufficientemente stabile. Diversi studi³¹⁵ hanno valutato l'influenza dei principali parametri di processo (tempo, potenza ed applicazione dell'energia con modalità continuata oppure pulsata) sulla de-agglomerazione tramite ultrasuoni.

L'energia specifica somministrata può essere calcolata con la seguente equazione:

$$\text{Energia specifica (J/cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{Energia applicata (J)}}{\text{Volume Liquido (cm}^3\text{)}}$$

Nella scelta dei tempi e delle intensità impostate sulla sonda ad ultrasuoni bisogna considerare che un eventuale surriscaldamento della sospensione può determinare l'evaporazione di una quota di solvente. La perdita del solvente è in grado di alterare

l'equilibrio tra le forze attrattive e repulsive nel sistema acqua/solido/deflocculante modificando, di conseguenza, la viscosità e la stabilità della sospensione.

Una delle soluzioni più diffuse per contrastare il surriscaldamento delle sospensioni è quella di operare un raffreddamento della sospensione per immersione del contenitore chiuso in un bagno acqua/ghiaccio per 5 minuti a circa 3°C di temperatura.

Nella presente ricerca di dottorato sono state misurate le temperature della sospensione al variare dei tempi di ultrasonicazione, dopo aver immerso per 5 minuti il contenitore della sospensione in un bagno acqua/ghiaccio.

EFFETTO DEL PROCESSO DI ULTRASONICAZIONE SULLA TEMPERATURA				
TEMPO DI ULTRASONICAZIONE (MIN)	INTENSITA'	TEMPERATURA INIZIALE DELLA SOSPENSIONE	TEMPERATURA DELLA SOSPENSIONE DOPO IMMERSIONE IN BAGNO ACQUA/GHIACCIO (3°C)	TEMPERATURA DELLA SOSPENSIONE A FINE ULTRASONICAZIONE
0	-	23°C	5°C	-
1	100%	23°C	5°C	12°C
2	100%	23°C	5°C	18°C
3	100%	23°C	5°C	20°C
5	100%	23°C	5°C	23°C
10	100%	23°C	5°C	36°C

Figura 81: Effetto del tempo di ultrasonicazione sul riscaldamento della nano-sospensione a base di α allumina.

Dai dati riportati nella Figura 81, si evince come un aumento dei tempi di ultrasonicazione induca un progressivo aumento della temperatura finale della sospensione con il rischio di indurre l'evaporazione di una quota del solvente della sospensione.

Le sospensioni nelle quali sono stati aggiunti additivi (disperdenti, dopanti, binder o plasticizzanti) sono state ultrasonicate solo dopo aver ottenuto un completo mixing della componente aggiunta. Le sospensioni sono state mantenute in agitazione su un tavolo oscillante, per raggiungere l'ottimale miscelazione dell'additivo.

7.2 Concentrazione delle sospensioni tal quali

Le sospensioni tal quali di allumina al 24% ed al 30% in peso sono state concentrate per evaporazione del solvente acquoso in eccesso al fine di ottenere campioni allo stato verde dotati di densità più elevate. Tale procedura è stata completata immergendo un becker di vetro che conteneva la sospensione all'interno di un cristallizzatore con becco in vetro riempito con acqua mantenuta a 60°C dalla piastra riscaldante di un agitatore magnetico da laboratorio. Durante la fase di concentrazione la sospensione è stata mantenuta sotto agitazione continua. L'agitazione è stata assicurata utilizzando l'agitatore magnetico ed un'ancoretta magnetica inserita nel becker oppure mediante un agitatore ad asta adatto alla miscelazione di polveri ceramiche.

Durante la procedura di concentrazione, le sospensioni sono state lasciate sotto aspirazione. Il valore del pH, che mostrava una certa tendenza ad aumentare, è stato monitorato periodicamente riportandolo al valore iniziale (pH 5.0 per le sospensioni a base di γ -allumina e pH 6.0 per quelle contenenti α -allumina) mediante l'aggiunta di una soluzione al 20% in peso di Acido Citrico.

Al termine della procedura, è stata ottenuta una sospensione di γ -allumina con una concentrazione massima del 40.7% in peso (13.4% in volume). Anche le sospensioni tal quali a base di α -allumina (sia al 24% che al 30% in peso) sono state concentrate con la stessa modalità fino a raggiungere una concentrazione massima intorno al 40% in peso. Riguardo all'aggiustamento del pH della sospensione, che durante il processo di concentrazione tendeva ad aumentare, Hidber et al.³¹⁶ hanno dimostrato come l'acido citrico, nel correggere il pH, possa agire come disperdente per le sospensioni di allumina micrometrica. Tali ricercatori hanno studiato, utilizzando la spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR), il complesso citrato-allumina evidenziando una interazione diretta tra i gruppi carbossilato del citrato e gli atomi di Alluminio.

Il citrato assorbito sulla superficie, oltre a determinare una carica superficiale negativa della particella, crea una barriera sterica che ostacola l'agglomerazione delle singole particelle di allumina. Inoltre l'adsorbimento del citrato determina uno spostamento del punto isoelettrico (PI) a valori più bassi di pH.

Setz et al.³¹⁷ hanno utilizzato lo 0.2% in peso di acido citrico come disperdente per sospensioni a base α -allumina (diametro medio delle particelle di circa 0.67 μm).

Tali Autori riportano che il punto isoelettrico veniva raggiunto a pH 9.0 e che si osservano potenziali Zeta superiori a 20mV per pH inferiori a 7 e al di sopra di pH 11. L'aggiunta dello 0.2% in peso di acido citrico determinava un pH di circa 5 e consentiva di ottenere sospensioni stabili anche ad alte concentrazioni (fino al 50% in volume).

7.3 Studio reologico delle nanosospensioni di Al_2O_3

Per la determinazione delle curve di flusso, è stato utilizzato un reometro (RS50, Haake, Germania) dotato di geometria piatto/cono (DC60/2°, Haake, Germania). Tale geometria è adatta per sospensioni caratterizzate da basse e medie viscosità.

Il reometro utilizzato per questa ricerca rientra nella categoria di quelli a sforzo controllato ed offre anche la possibilità di eseguire misure anche a deformazione controllata.

Tale strumento permette di produrre curve di flusso a velocità di deformazione variabile, procedure a gradini per la misura della tissotropia e misura diretta del limite di scorrimento in modalità a controllo di sforzo.

La temperatura, nel corso delle prove eseguite, è stata mantenuta costante a 23°C mediante il termostato Haake C35-F6 (temperature: da -35 °C a 200 °C).

Per caratterizzare la stabilità delle sospensioni le curve di flusso sono state determinate in modalità velocità controllata (Controlled rate, CR)

Il programma impostato consiste di tre fasi:

1)CR lin, 0.00 1/s - 1000.00 1/s, t 300.00 s, #100, T 23.00 °C

2)CR, prev 1/s, t 120.00 s, #100, T prev °C

3)CR lin, 1000.00 1/s - 0.00 1/s, t 300.00 s, #100, T prev °C

Pertanto le misurazioni sono state effettuate aumentando lo shear rate da 0 a 1000 s⁻¹ in 5 minuti, mantenendolo a 1000 s⁻¹ per 2 minuti e tornando a 0 in 5 minuti.

I parametri reologici e le curve di flusso sono stati analizzati con il software Haake RheoWin Pro 2.94 per tutte le sospensioni.

In generale le sospensioni hanno mostrato valori di viscosità nell'ordine di 0.002 Pa.s a 100 s⁻¹, quindi, sufficientemente fluide per essere utilizzate per slip casting.^{318,319}

E' stata anche valutata la tempo-dipendenza delle sospensioni al variare del tempo di ultrasonificazione, mediante il calcolo dell'area racchiusa tra le curve di flusso in salita ed in discesa (area di isteresi). Sulla base del comportamento reologico e delle densità ottenute dei provini allo stato verde è stato possibile individuare per ciascuna sospensione, il tipo e la concentrazione più efficace di disperdente.

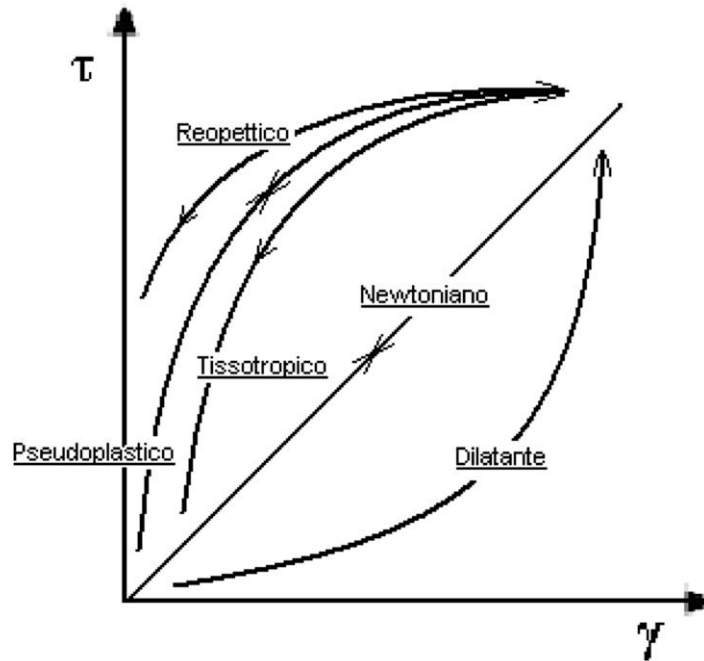


Figura 82: Figura riassuntiva dei diversi comportamenti reologici che un fluido può mostrare. Tratta da "Corso di Reologia" Urai, Assago (MI)

Curve di flusso delle sospensioni a base di γ -allumina

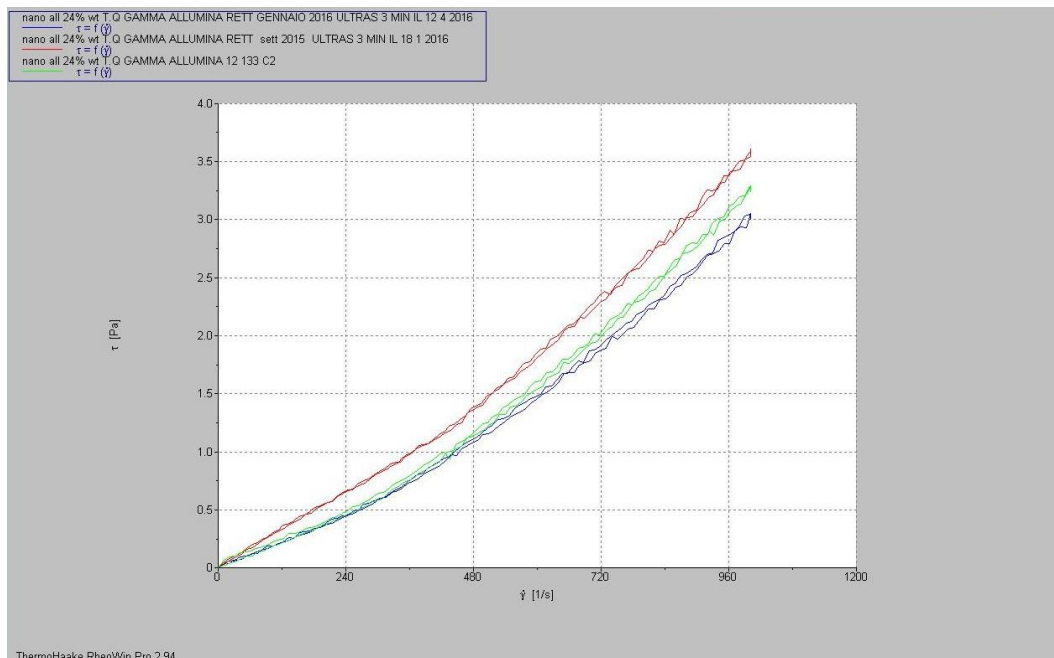


Figura 83: Confronto delle curve di flusso relative a diversi lotti di sospensioni a base di γ -allumina tal quale al 24% in peso.

Le curve di flusso delle sospensioni tal quali di γ allumina (Fig. 83) possono essere definite quasi Newtoniane, senza tempo-dipendenza. All'interno dei diversi lotti valutati negli anni della ricerca di dottorato esistono piccole differenze in termini di viscosità.

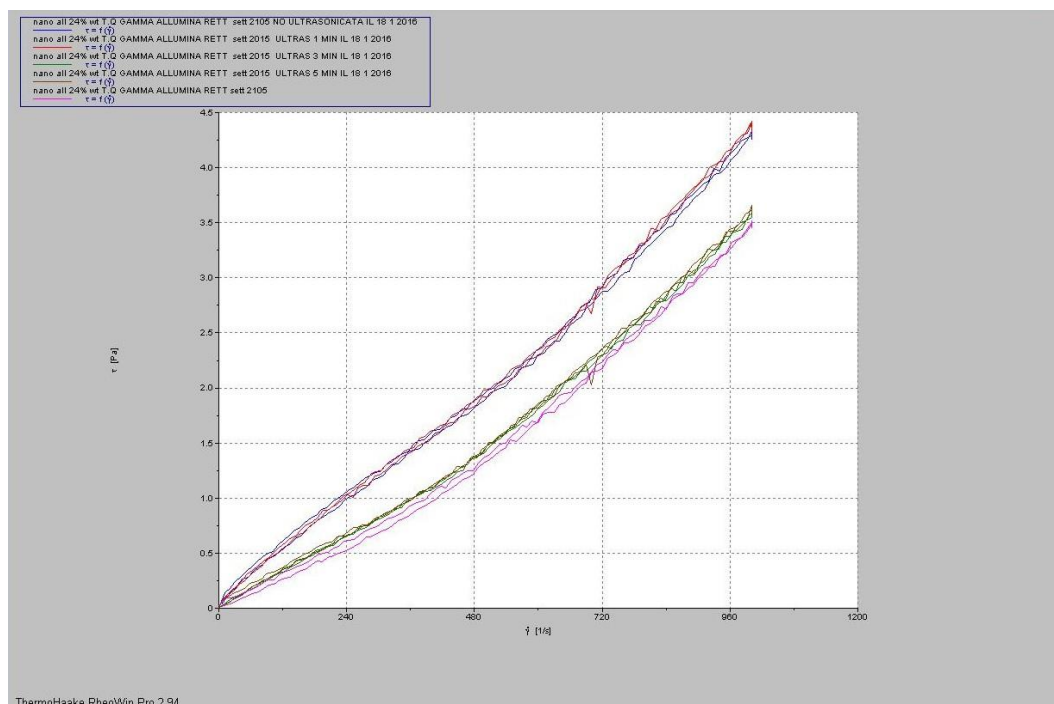


Figura 84: Influenza del tempo di ultrasonicazione (nessuna ultrasonicazione, 1, 3, 5, 10 minuti) sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina.

Applicando un tempo di ultrasonicazione di 1 minuto, oppure non ultrasonificando, il comportamento reologico della sospensione è quello di un fluido quasi Newtoniano ma la viscosità è elevata (Fig. 84). Prolungando il tempo di ultrasonicazione da 3 a 10 minuti la sospensione assume un comportamento leggermente dilatante, senza tempo-dipendenza e con una bassa viscosità.

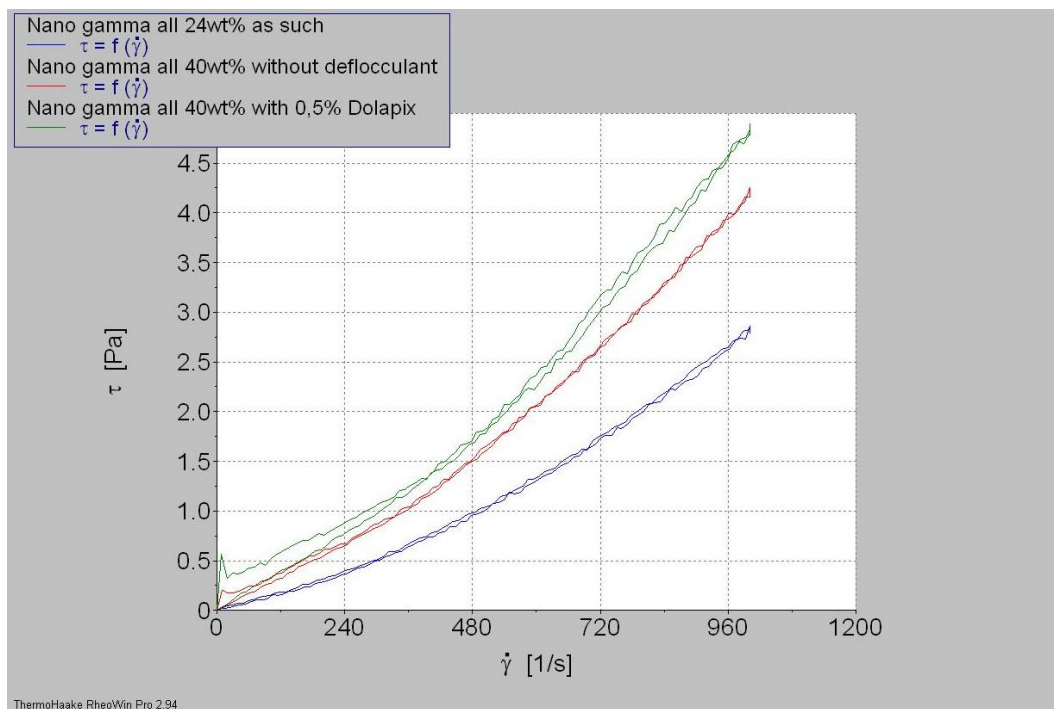


Figura 85: Influenza della concentrazione di una sospensione a base di γ -allumina sul comportamento reologico.

Il confronto tra le curve di flusso della sospensione concentrata al 40% in peso e quella tal quale (Fig. 85) conferma il comportamento dilatante delle sospensioni e l'assenza di tempo dipendenza ma evidenzia un aumento della viscosità delle sospensioni concentrata.

L'aggiunta dello 0.5% in peso di DolapixCE64 alla sospensione concentrata induce una tempo-dipendenza.

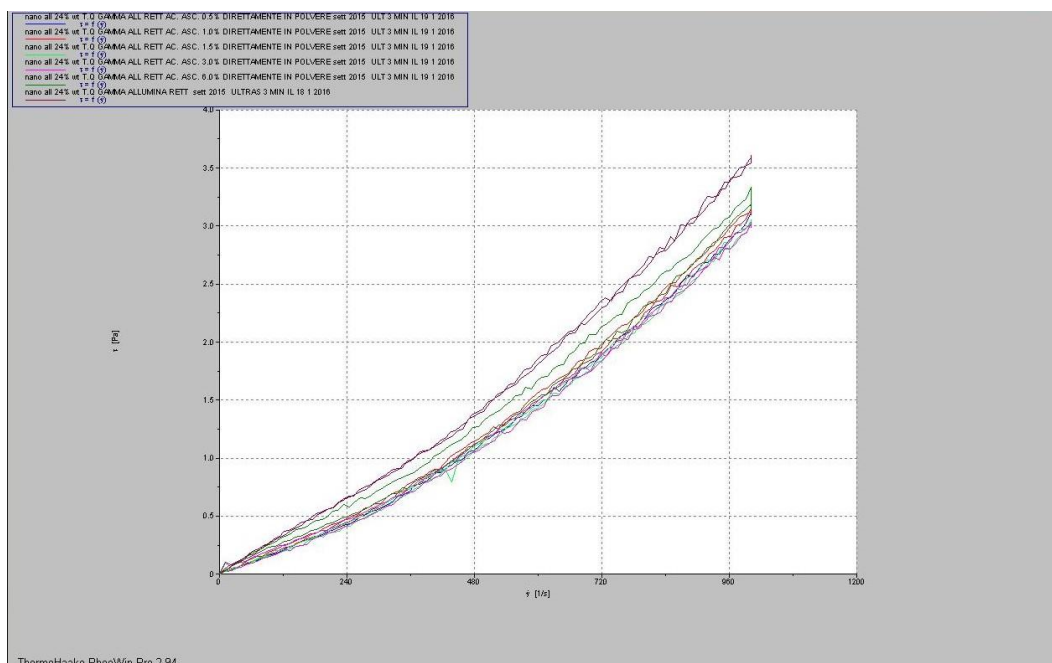


Figura 86: Influenza della concentrazione del disperdente Acido Ascorbico sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina.

L'acido ascorbico allo 0.5% è stato aggiunto alla sospensione direttamente come polvere oppure sciogliendolo preliminarmente in una goccia di acqua bidistillata. Sono state eseguite le curve di flusso delle sospensioni relative ad entrambe le modalità di aggiunta. In entrambi i casi, le curve ottenute sono tipiche di un fluido dilatante, senza tempo-dipendenza. Le viscosità ottenute risultavano inferiori a quella della sospensione tal quale senza disperdente. La viscosità più bassa era stata però ottenuta nel caso della sospensione con il disperdente aggiunto direttamente come polvere. Per tale motivo, nelle successive prove condotte con concentrazioni più elevate, l'acido ascorbico è stato aggiunto direttamente come polvere.

Le curve di flusso con l'acido ascorbico allo 0.5/1.0/1.5/3.0% sono leggermente dilatanti, senza tempo-dipendenza. In tutti i casi la viscosità risulta inferiore a quella della sospensione tal quale senza disperdente (Fig. 86).

Le curve di flusso con l'acido ascorbico al 6.0% è sempre tipica di un fluido dilatante, ma è caratterizzata dalla comparsa di una tempo dipendenza. Anche per questa concentrazione la viscosità è comunque inferiore a quella della sospensione tal quale.

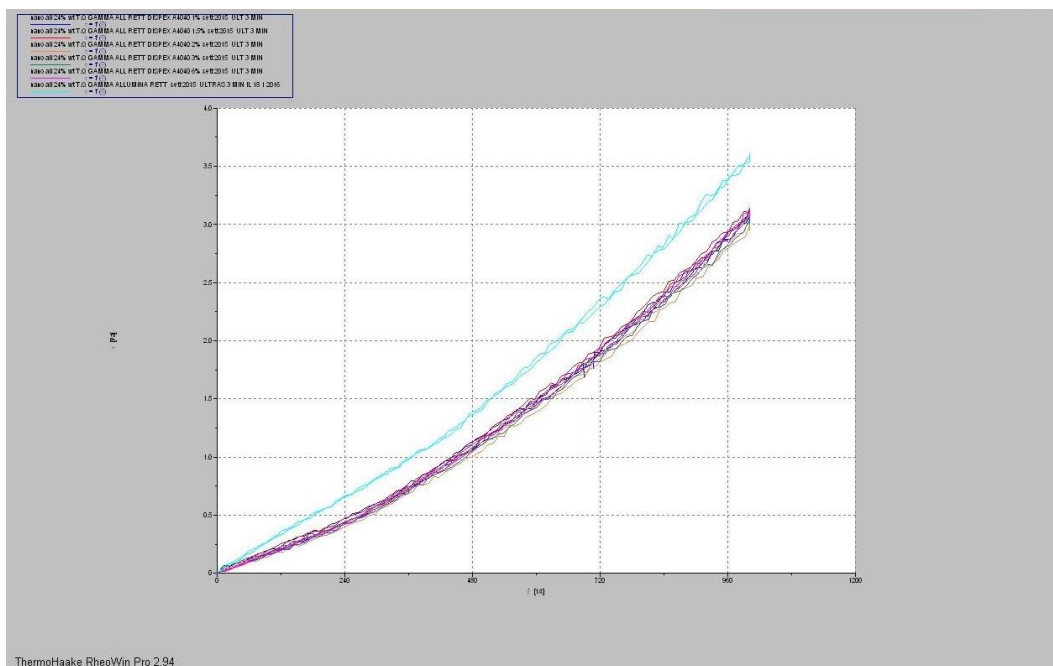


Figura 87: Influenza della concentrazione del disperdente DispexA4040 sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina

Il DispexA4040 è stato testato nelle concentrazioni di 0.5/1.0/1.5/2.0/3.0 e 6.0% sul peso delle polveri (Fig. 87). Non è stato possibile eseguire le prove di reologia e di colaggio con la sospensione con lo 0.5% in peso perchè la viscosità era molto elevata (sospensione flocculata).

Le curve di flusso con il Dispex A4040 all' 1.0/1.5/3.0 e 6.0% sono tipiche di un fluido dilatante, senza tempo-dipendenza. La viscosità è inferiore a quella della sospensione tal quale senza disperdente. Esiste una leggera tempo-dipendenza solo nella sospensione con il DispexA4040 al 2.0%.

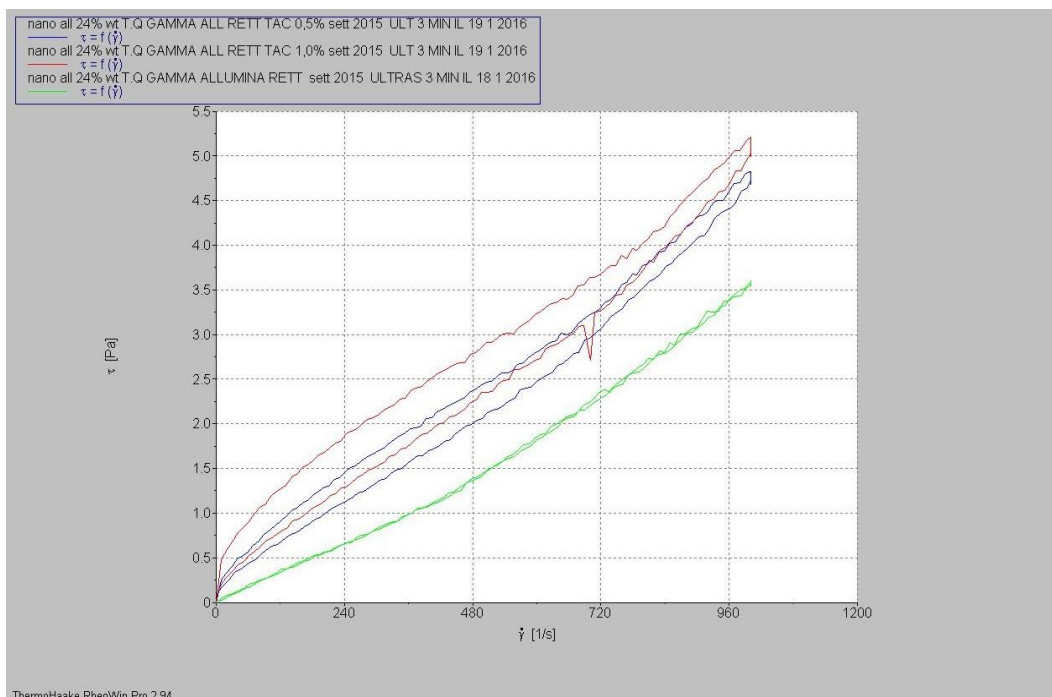


Figura 88: Influenza della concentrazione del disperdente TAC sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina.

Il TAC è stato testato nelle concentrazioni di 0.3/0.5/1.0% sul peso delle polveri (Fig. 88). Non è stato possibile eseguire le prove di reologia e di colaggio della sospensione con lo 0.3% perchè la viscosità era eccessivamente elevata (sospensione flocculata). Lo stesso problema si è verificato cercando di testare concentrazioni superiori all'1.0%.

Le curve di flusso con il TAC allo 0.5% ed all'1% sono proprie di un fluido tissotropico. Si può notare una maggiore tempo dipendenza per la sospensione che contiene il TAC all'1.0%.

Al contrario la curva di flusso della sospensione tal quale al 24% in peso mostra un comportamento quasi Newtoniano, senza tempo-dipendenza.

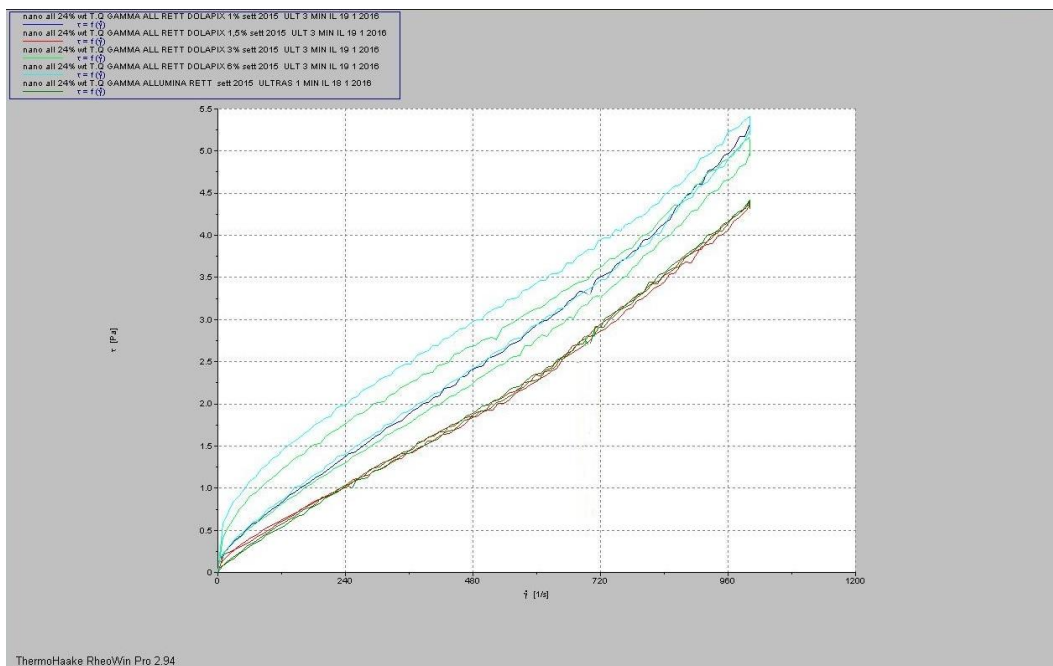


Figura 89: Influenza della concentrazione del disperdente DolapixCE64 sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina.

Il DolapixCE64 è stato testato nelle concentrazioni di 0.5/1.0/1.5/3.0 e 6.0% sul peso delle polveri. Non è stato possibile eseguire le prove di reologia e di colaggio con la sospensione con lo 0.5% perchè la viscosità era eccessivamente elevata (sospensione flocculata).

Le curve di flusso con il DolapixCE64 all'1.0% ed all'1.5% sono tipiche di un fluido quasi Newtoniano, senza tempo-dipendenza. La viscosità è sovrapponibile a quella della sospensione tal quale al 24% in peso senza disperdente. Le curve di flusso con il DolapixCE64 al 3.0% ed al 6.0% sono tipiche di un fluido tissotropico, con spiccata tempo-dipendenza. Al contrario la curva di flusso relativa alla sospensione tal quale al 24% in peso mostra un comportamento quasi Newtoniano, senza tempo-dipendenza (Fig. 89).

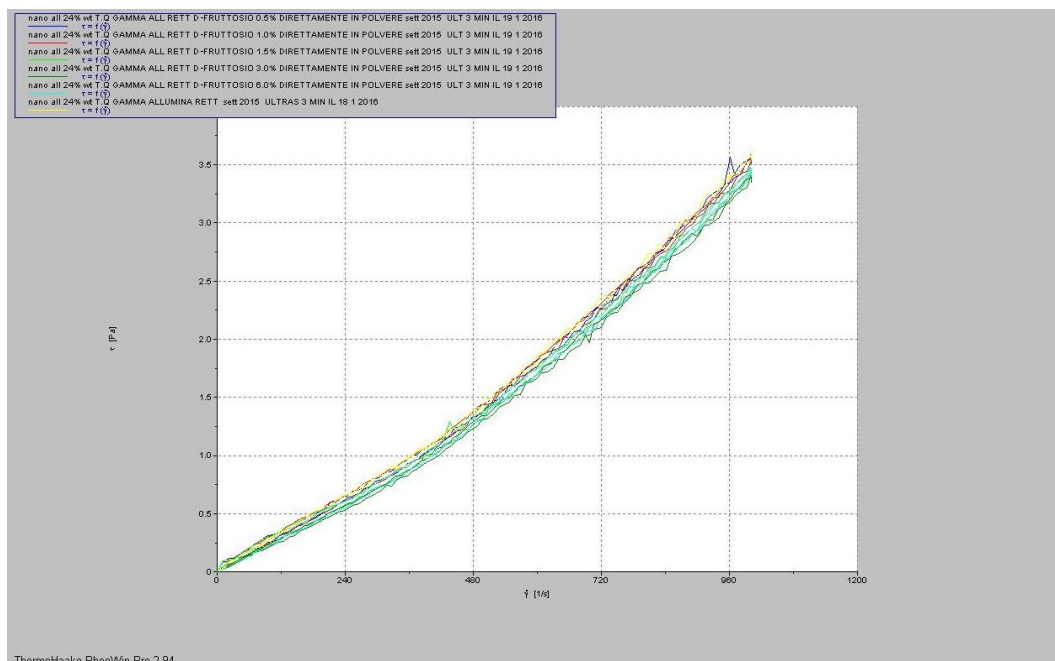


Figura 90: Influenza della concentrazione del disperdente D-Fruttosio sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina.

Il D-fruttosio è stato testato nelle concentrazioni di 0.5/1.0/1.5/3.0 e 6.0% sul peso delle polveri. Le curve di flusso con il D-fruttosio allo 0.5/1.0/1.5/3.0 e 6.0% sono caratteristiche di un fluido dilatante, senza tempo-dipendenza (Fig. 90). La viscosità è leggermente inferiore a quella della sospensione tal quale senza disperdente.

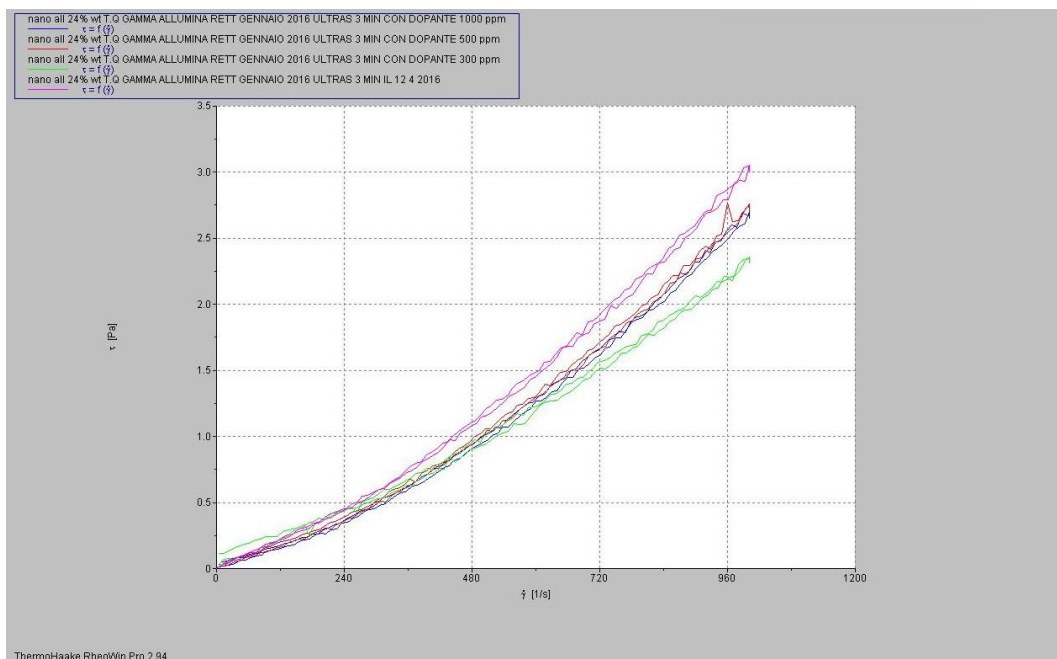


Figura 91: Influenza di diverse concentrazioni di dopante (300, 500, 1000 ppm) aggiunto sotto forma di Nitrato di Magnesio Esaidrato sul comportamento reologico della sospensione di γ -allumina al 24% in peso.

L'aggiunta del dopante non modifica in modo significativo la curva di flusso che resta tipica di un fluido dilatante. La viscosità più bassa è stata ottenuta con il dopante ad una concentrazione di 300ppm (Fig. 91).

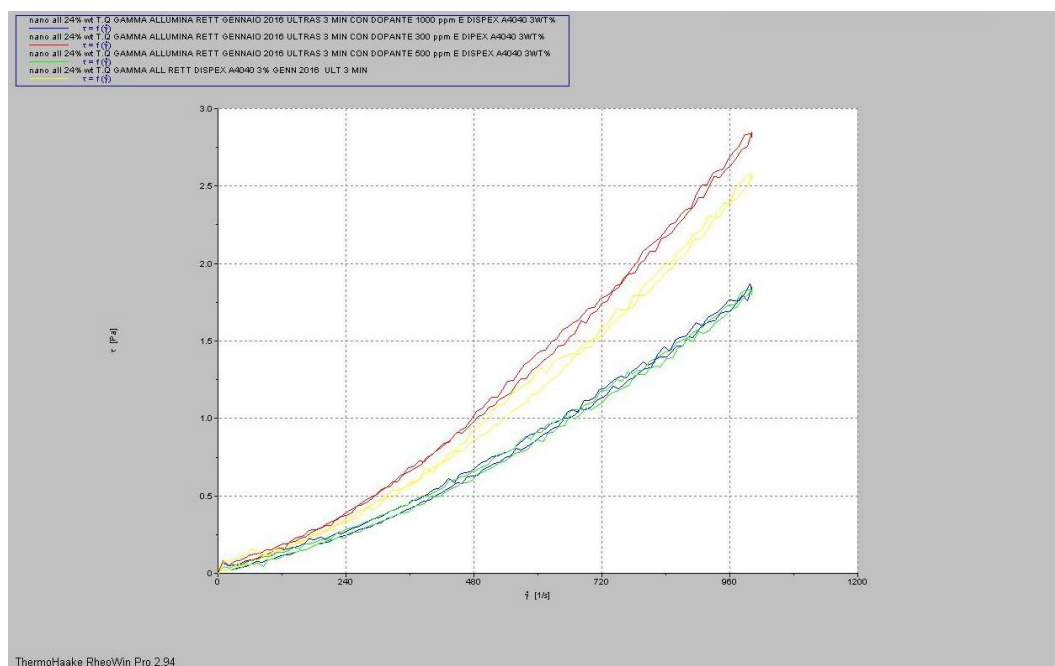


Figura 92: Influenza sul comportamento reologico della sospensione di γ -allumina al 24% in peso dell'utilizzo contemporaneo del DispexA4040 al 3% in peso e del dopante aggiunto sotto forma di Nitrato di Magnesio Esaidrato alle concentrazioni di 300, 500, 1000 ppm.

Come si può notare, le curve di flusso sono assimilabili a quelle di fluidi dilatanti. Si può osservare una riduzione progressiva delle viscosità all'aumentare della concentrazione del dopante (Fig. 92).

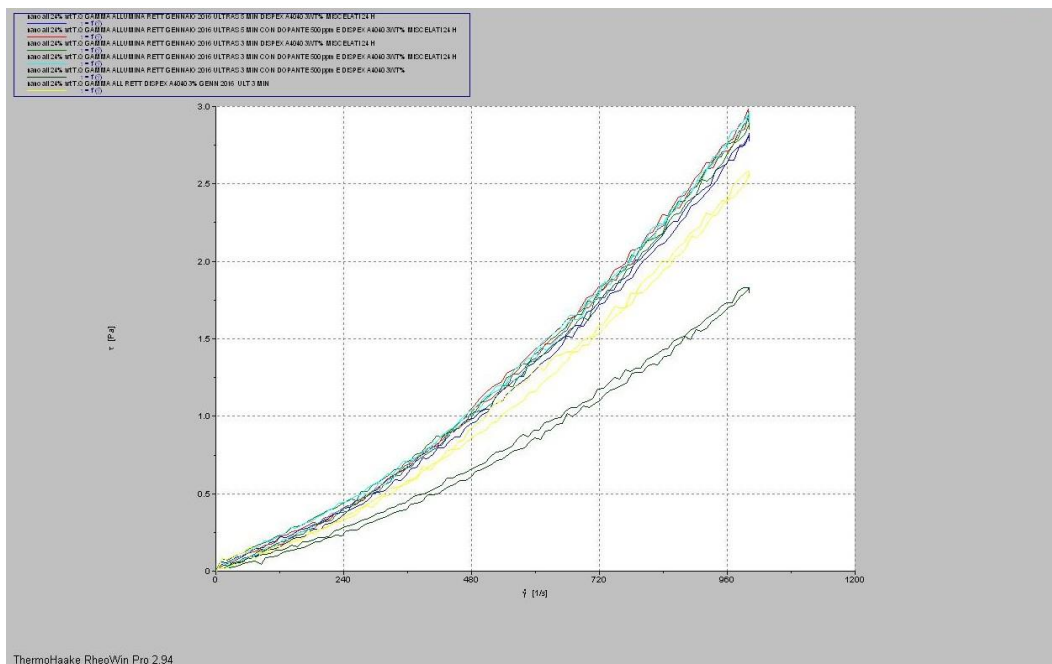


Figura 93: Influenza del tempo di mixing (1 ora oppure 24 ore) sul comportamento reologico della sospensione di γ -allumina al 24% in peso dopo aver aggiunto il DispexA4040 al 3% in peso ed il dopante sotto forma di Nitrato di Magnesio Esaidrato alla concentrazione di 500 ppm.

Come si evince dalle curve di flusso, un tempo di mixing di 24 ore sembrerebbe in grado di indurre un aumento della viscosità delle sospensioni. Tale comportamento potrebbe essere dovuto ad una piccola perdita del solvente acquoso a causa dell'evaporazione con conseguente variazione della stabilità della sospensione. Questo inconveniente potrebbe essersi verificato nonostante il contenitore della sospensione fosse stato coperto con del Parafilm.

Una viscosità nettamente più bassa è stata raggiunta con un tempo di mixing di 1 ora. Indipendentemente dal tempo di mixing, tutte le sospensioni mantengono comunque un comportamento dilatante (Fig. 93).

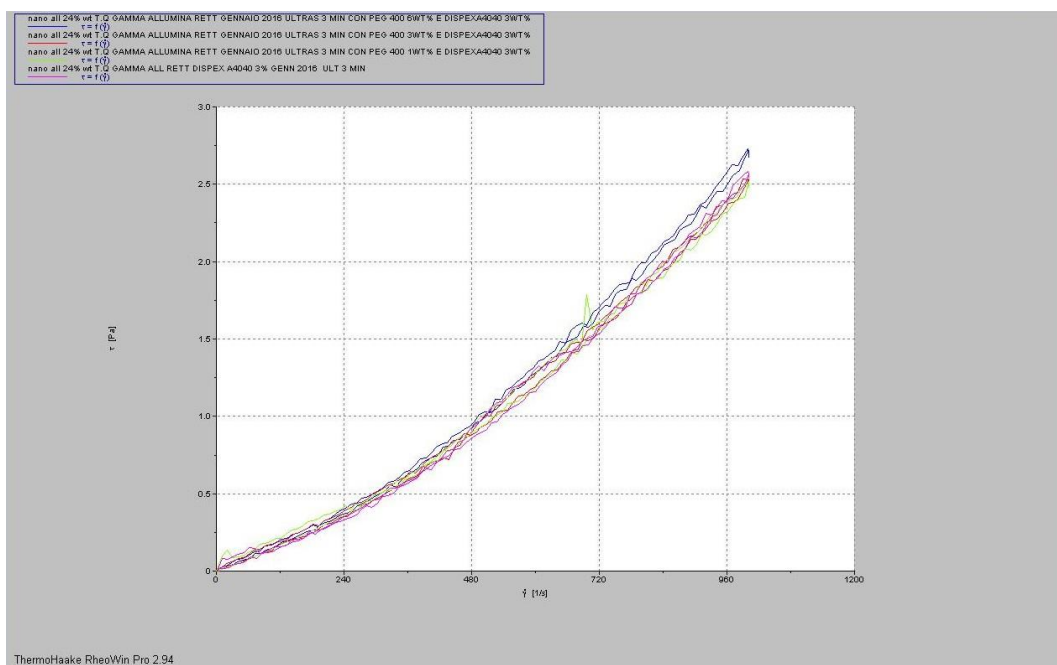


Figura 94: Effetto dell'aggiunta di diverse concentrazioni del plasticizzante PEG 400 (1.0, 3.0, 6.0% in peso) insieme al DispexA4040 sul comportamento reologico della sospensione al 24% in peso di γ -allumina.

La contemporanea aggiunta del plasticizzante e del disperdente non sembra modificare in modo significativo la viscosità della sospensione. Le curve di flusso restano tipiche di un fluido dilatante (Fig. 94).

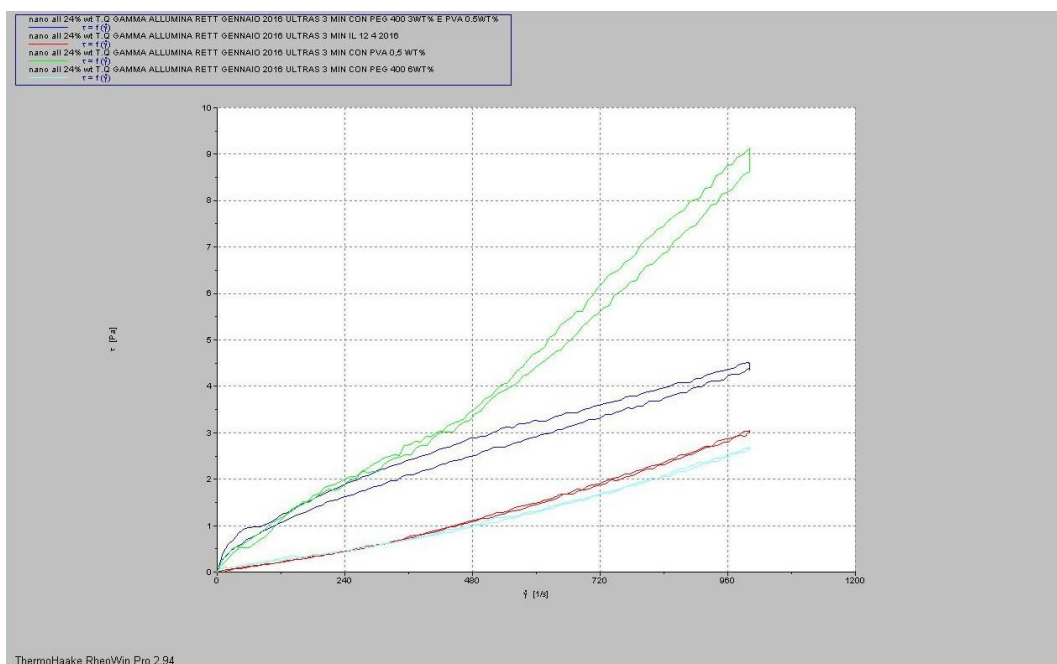


Figura 95: Effetto dell'aggiunta contemporanea del PEG 400 (plasticizzante) al 6.0% in peso e del PVA 0.5% in peso (binder) oppure del solo PVA sul comportamento reologico della sospensione al 24% in peso di γ -allumina.

L'aggiunta del solo PVA allo 0.5% ha indotto la formazione di una schiuma e la sospensione ha assunto una viscosità molto elevata ed una rilevante tempo dipendenza. Anche la sospensione che conteneva sia il plasticizzante che il binder ha evidenziato un comportamento tissotropico con una evidente tempo dipendenza rispetto alla sospensione tal quale e a quella che conteneva soltanto il plasticizzante (Fig. 95).

Curve di flusso delle sospensioni a base di α -allumina

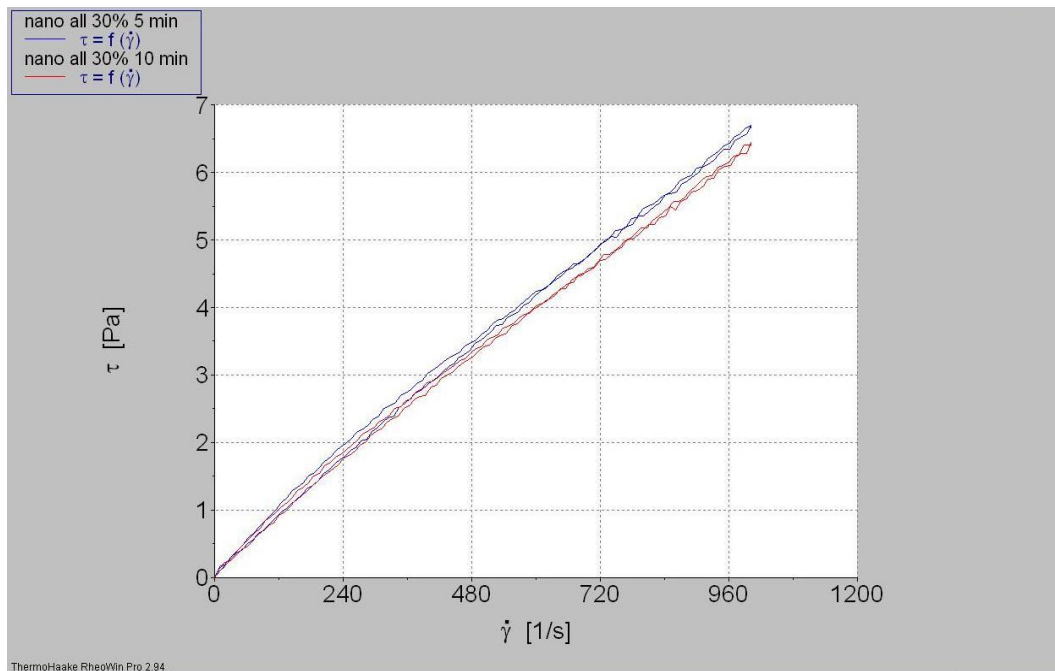


Figura 96: Influenza del tempo di ultrasonicazione (5 o 10 minuti) sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 30% in peso di α -allumina.

Applicando un tempo di ultrasonicazione di 5 o 10 minuti il comportamento reologico della sospensione è quello di un fluido pseudo-plastico dotato di viscosità elevata (Fig. 96).

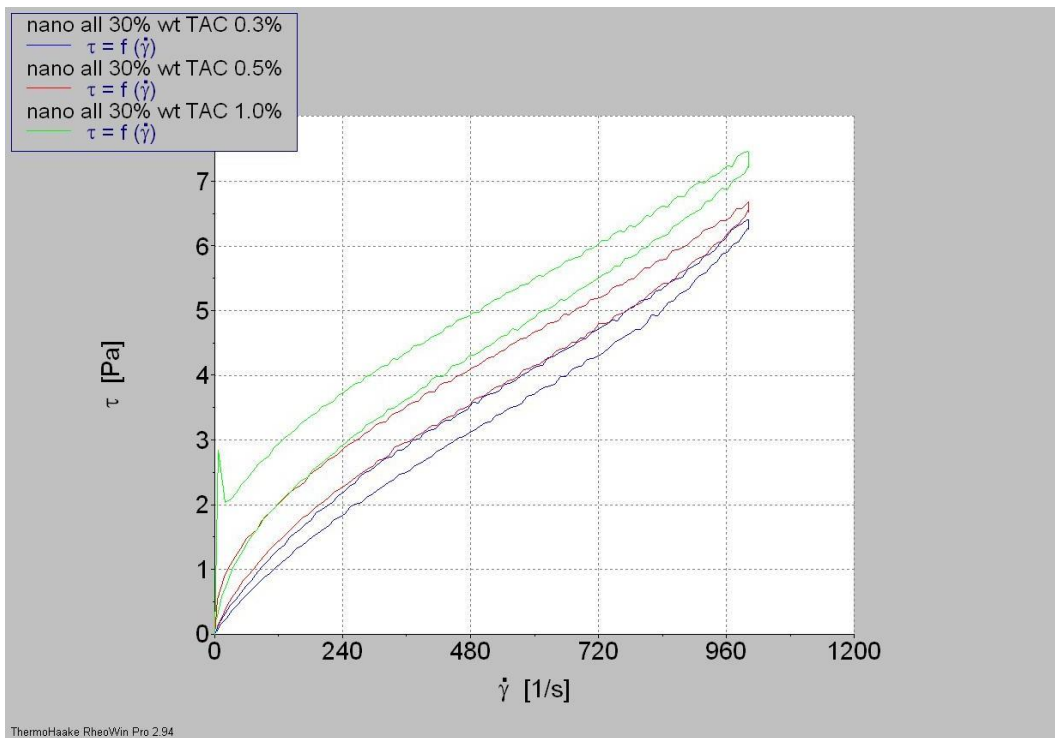


Figura 97: Influenza della concentrazione del disperdente TAC sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 30% in peso di α -allumina.

Il comportamento reologico della sospensione con lo 0.3% e lo 0.5% di TAC è quello di un fluido tissotropico con una spiccata tempo-dipendenza ed una viscosità elevata. Nel caso della sospensione con l'1.0% di TAC compare anche una soglia di scorrimento (Fig. 97).

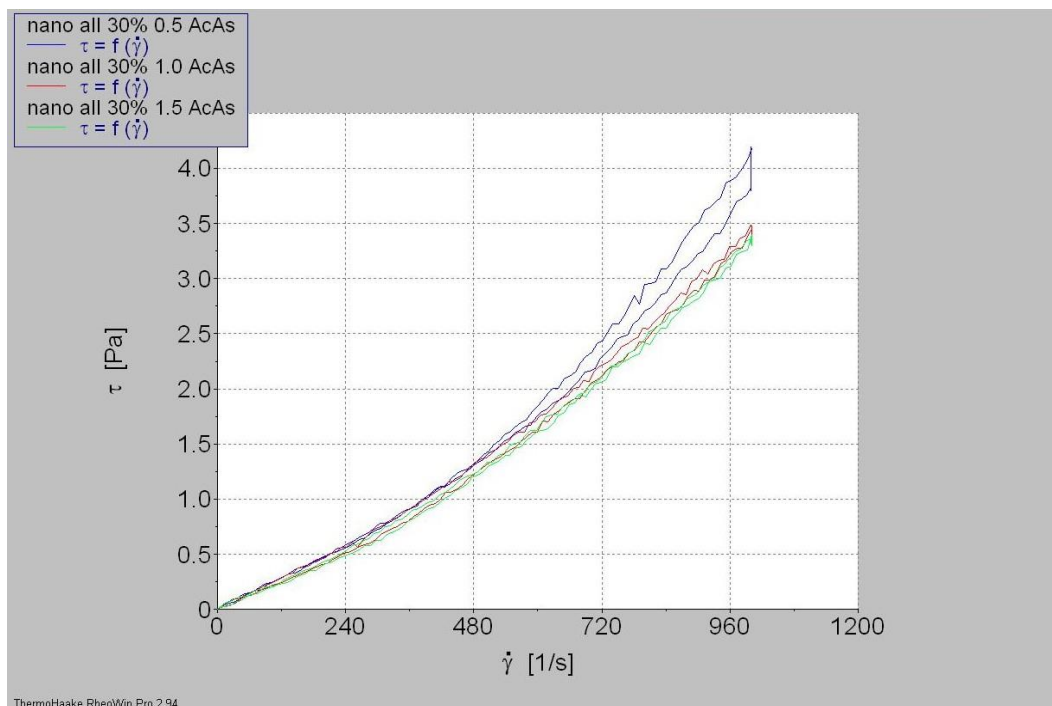


Figura 98: Influenza della concentrazione del disperdente Acido Ascorbico sulle curve di flusso di una sospensione tal quale al 30% in peso di α -allumina.

Le curve di flusso con l'acido ascorbico allo 0.5/1.0/1.5% sono caratteristiche di un fluido dilatante. La viscosità si riduce all'aumentare della concentrazione del disperdente. Alla concentrazione dello 0.5% è presente una tempo-dipendenza (Fig. 98).

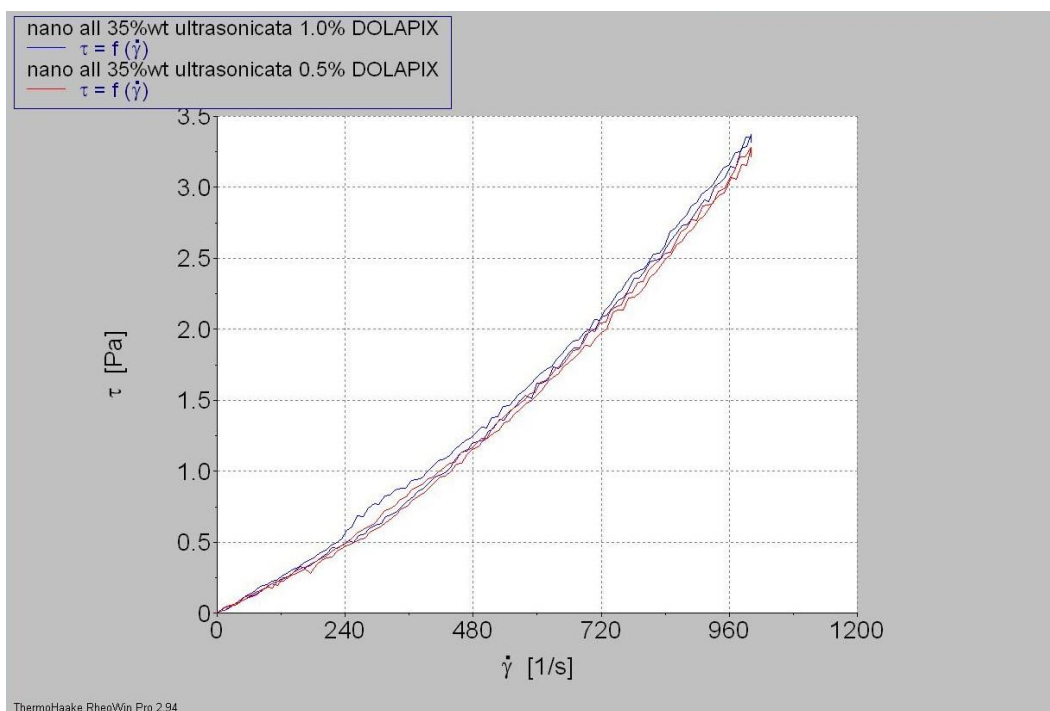


Figura 99: Effetto della concentrazione della sospensione a base di α -allumina e dell'aggiunta del DolapixCE64 allo 0.5% ed 1.0% sul comportamento reologico.

Le curve di flusso della sospensione concentrata al 35% con il DolapixCE64 sono quasi Newtoniane (Fig. 99). Non viene riportata la curva di flusso relativa alla concentrazione dell'1.5% di disperdente perché la sospensione era troppo viscosa.

Discussione dei risultati delle prove di reologia

Nelle sospensioni che contengono particelle di allumina micrometriche l'utilizzo di alcuni disperdenti, oppure l'impiego di concentrazioni non ottimali di disperdente, possono determinare un comportamento dilatante, a seconda del valore della velocità di taglio e del grado di deflocculazione.

Il comportamento dilatante delle nanospensioni è causato dall'interazione delle particelle in rapido movimento che, pur respingendosi vicendevolmente, non possono evitare di entrare tra loro in contatto a causa della piccola distanza interparticellare.

In presenza di una carica superficiale, le granulometrie più fini e le particelle più arrotondate tendono a ridurre il comportamento dilatante o almeno a spostarlo a gradi più elevati di deflocculazione oppure a velocità di taglio superiori.

Aumentando la concentrazione delle sospensioni diminuisce la spaziatura interparticellare ed aumenta la tendenza al comportamento dilatante. Tutti i fluidi

diventano dilatanti se la velocità di taglio è abbastanza alta. Idealmente le sospensioni dovrebbero mostrare un comportamento lineare (Newtoniano) sul grafico viscosità/gradiente di velocità ma, nel caso delle nanosospensioni, tale obiettivo è molto difficile da raggiungere.

Un comportamento quasi Newtoniano può essere ottenuto con modifiche nella chimica della sospensione. In alcuni casi, il deflocculante può essere adattato o scelto per fornire un'elevata viscosità minima, sopra la regione dove si verificherà il comportamento dilatante.³²⁰

In questa ricerca di dottorato le curve dello shear stress rispetto allo shear rate (curve di flusso) sono state determinate per tutte le sospensioni di allumina preparate. La temperatura è stata mantenuta costante a 23 °C.

La maggior parte delle sospensioni ceramiche testate in questa ricerca ha esibito una ridottissima tempo-dipendenza e questo rappresenta un obiettivo fondamentale da perseguire per l'impiego in tecniche come lo slip casting ma, soprattutto, come il pressure slip casting. In quest'ultima tecnica di formatura infatti la mancanza di tempo-dipendenza diventa cruciale in quanto l'assemblamento della pressa ha richiesto, nel nostro caso, un tempo di circa 30 minuti durante i quali la sospensione è rimasta a riposo nella camera dello strumento.

Una valutazione del grado di tissotropia, nel nostro caso, è stata fatta per alcune sospensioni utilizzando una specifica funzione del software del reometro.

Solamente per la sospensione di α -allumina al 30% in peso e con 1.0% di TAC le prove di reologia hanno rilevato la comparsa di una soglia di scorrimento tipica di un fluido di Bingham. Alcune sospensioni tal quali hanno evidenziano un comportamento pseudoplastico (sospensioni al 30% in peso di α -allumina) mentre altre un comportamento dilatante (sospensioni al 24% un peso di γ -allumina).

Nel caso di alcuni disperdenti, le curve di flusso sono state misurate per un ampio range di concentrazioni (dallo 0.5 al 6.0 % in peso). In alcuni casi (per esempio per l'acido ascorbico) l'aumento della concentrazione non ha determinato particolari effetti reologici mentre, in altri casi il comportamento reologico della sospensione, è completamente cambiato. Nel caso del DolapixCE64 alle concentrazioni estreme testate (1.0 e 6.0% in peso, mentre la sospensione con la concentrazione dello 0.5% non era stata sottoposta ad analisi reologica perché era troppo viscosa) si evidenzia un comportamento tissotropico mentre a quelle intermedie (1.5 e 3%) la sospensione evidenzia un comportamento quasi Newtoniano senza tempo-dipendenza.

Nei casi nei quali si è registrato un comportamento tissotropico, questo è stato registrato in presenza di concentrazioni di disperdente molto alte (DolapixCE64 al 6%) oppure molto basse (TAC 0.5%). In generale le sospensioni di α -allumina hanno evidenziato una viscosità ed una tempo dipendenza superiore a quelle di γ -allumina.

Nelle sospensioni di α -allumina, la viscosità più bassa è stata raggiunta con l'Acido Ascorbico all'1.5% in peso.

Il Dispex A4040 si è rivelato molto efficace con la γ -allumina a tutte le concentrazioni testate, permettendo di ottenere sospensioni con una bassa viscosità e senza tempo dipendenza.

L'aggiunta del plasticizzante non ha modificato in modo significativo il comportamento reologico delle sospensioni. L'aggiunta del legante ha invece completamente cambiato il comportamento reologico delle sospensioni determinando un comportamento tissotropico.

Valutazione della tissotropia della nano-sospensione

Sulla base dei dati riportati nella Figura 100 si osserva come l'assenza di ultrasonicazione oppure l'applicazione di 1 o 2 minuti di ultrasonicazione siano insufficienti per ottenere una sospensione ben dispersa. Infatti in questi casi risulta molto marcata la tempo-dipendenza.

TEMPO DI ULTRASONICAZIONE (Min)	TISSOTROPIA (Pa/s)
0	583.5
1	399
2	364.3
3	95.5
5	28.6
10	-69.6

Figura 100: Valutazione della tempo-dipendenza della sospensione di α allumina al 24% in peso in funzione del tempo di ultrasonicazione

La tissotropia è stata calcolata come area determinata dalle curve di flusso in andata e in ritorno a temperatura costante e ricavando la cosiddetta "Area di isteresi". Il calcolo

è stato eseguito con il software in dotazione con il reometro. Le curve di flusso con 5 minuti di ultrasonicazione evidenziano una tempo-dipendenza piuttosto contenuta. La valutazione della tissotropia della sospensione al variare del tempo di ultrasonicazione, si basa sulla valutazione dell'area racchiusa del ciclo di istèresi (dal gr. hystereo = vengo in ritardo): maggiore è l'area, maggiore è l'isteresi. L'area delimitata dal ciclo di istèresi rappresenta l'energia spesa per la dissociazione dei legami per unità di tempo e di volume.

Per questo tipo di misura, si usa un viscosimetro mediante il quale vengono aumentate, in misura costante, la velocità e l'entità delle sollecitazioni di taglio, ottenendo, in corrispondenza di questi valori, i punti della curva di andata il cui grafico viene restituito su un monitor. Raggiunto un valore arbitrario della velocità di taglio, si effettua il ciclo inverso ottenendo così la curva di ritorno.

7.4 Formatura

Colaggio (slip casting, SC)

Il colaggio è stato eseguito con una micro-pipetta su stampi in gesso previa apposizione di due filtri in nitrocellulosa interposti in grado di filtrare particelle di un diametro pari a $0.2\ \mu\text{m}$ ciascuno. La procedura ha avuto inizio appena terminata la fase di dispersione ad ultrasuoni della sospensione. Completato il colaggio i campioni sono stati coperti con un contenitore di plastica apposto sullo stampo per mantenere costante in grado di umidità relativa. La rimozione del campione dallo stampo è avvenuta circa 16/24 ore più tardi, contestualmente a quella delle membrane. Un tempo più lungo di permanenza dei provini all'interno dello stampo potrebbe infatti compromettere l'omogeneità del ritiro.

Gli stampi utilizzati sono stati realizzati in materiale siliconico oppure in acciaio.

Appena rimossi dagli stampi, i campioni sono stati riposti sulle piastre in gesso per continuare la fase di essiccaamento. I filtri sono stati quindi smaltiti e gli stampi accuratamente ripuliti.

Colaggio in pressione (Pressure Slip Casting, PSC)

Le prove di colaggio in pressione sono state condotte utilizzando una pressa idraulica automatica MPH 200 della Ditta Mass (Scandiano, RE). Questa pressa permette di realizzare pezzi da pochi centimetri, fino a $40 \times 40 \times 40\ \text{cm}$, ad una pressione massima di 30 MPa (pari a 300 bar).

Sono stati preventivamente prodotti stampi in teflon dello stesso diametro (13 mm) degli stampi utilizzati per le prove di slip casting. Tra la pressa e lo stampo sono stati interposti due filtri in nitrocellulosa, come nel caso dei campioni realizzati per slip casting. I filtri sono stati rimossi dagli stampi in teflon appena terminato il ciclo di pressatura. Il tempo globalmente richiesto per l'assemblaggio della pressa è di circa 30 minuti.

Nel corso delle prove eseguite con la tecnica di PSC sono stati testati differenti cicli e pressioni di colaggio. Le pressioni di colaggio testate sono state di 24 e 38 bar mentre i tempi di pressatura valutati sono stati di 5, 24 e 30 minuti. Le prove di colaggio in pressione sono state condotte con le sospensioni a base di α e γ allumina. Sono state utilizzate sia sospensioni tal quali che concentrate per evaporazione del solvente acquoso in eccesso.



Figura 101: Confronto degli spessori dei campioni ottenuti per SC e PSC. Il PSC ha permesso di raggiungere degli spessori più elevati.

NANO SOSPENSIONE α - ALLUMINA (CONC/TAL QUALE)	DISPERDENTE	METODO DI FORMATURA	TEMPO (MINUTI)	PRESSIONE (bar)	ALTEZZA CAMPIONE ALLO STATO VERDE (mm)	DENSITÀ ALLO STATO VERDE (%)
TAL QUALE	-	SC	-	-	2.41	39.9
TAL QUALE	-	SC	-	-	3.52	33.8
TAL QUALE	-	SC	-	-	3.44	35.6
TAL QUALE	-	PSC	24	24-26	4.38	36.2
TAL QUALE	-	PSC	24	36-38	4.86	39.9
TAL QUALE	-	PSC	24	36-38	6.72	39.4
CONCENTRATA AL 37,1% CON 1% DI DOLAPIX CE 64	-	SC	-	-	4.65	46.6
CONCENTRATA AL 37,1% CON 1% DI DOLAPIX CE 64	-	SC	-	-	4.56	47.6
CONCENTRATA AL 37,1% CON 1% DI DOLAPIX CE 64	-	PSC	30	36-38	5.81	46.3
CONCENTRATA AL 37,1% CON 1% DI DOLAPIX CE 64	-	PSC	30	36-38	5.87	46.2

Tabella 3: Effetto della tecnica di formatura sull'altezza dei campioni realizzati con la nanosospensione a base di α -allumina al 24% in peso.

NANO SOSPENSIONE γ -ALLUMINA (CONC/TAL QUALE)	DISPERDENTE	METODO DI FORMATURA	TEMPO (MINUTI)	PRESSIONE (bar)	ALTEZZA CAMPIONE ALLO STATO VERDE (mm)	DENSITÀ ALLO STATO VERDE (%)
TAL QUALE	-	SC	-	-	2.87	45.9
TAL QUALE	-	SC	-	-	2.70	46.6
TAL QUALE	-	SC	-	-	1.93	47.9
TAL QUALE	-	PSC	5	36-38	0.53	40.7
TAL QUALE	-	PSC	30	24-26	3.13	46.2

Tabella 4: Effetto della tecnica di formatura sull'altezza dei campioni realizzati con la nano sospensione tal quale a base di γ allumina (lotto 1).

Cordoba et al.³²¹ hanno riportato che i *casting rate* di sospensioni micrometriche di allumina ottimizzate sono stati, nel caso del pressure slip casting, fino a due ordini di grandezza superiori rispetto a quelli ottenuti per colaggio su stampi in gesso. Le densità teoriche dei pezzi realizzati per PSC oscillavano tra il 57 ed il 48% mentre quelle dei campioni realizzati per slip casting su gesso variavano tra il 60 ed il 51%. Il PSC, nel presente lavoro di ricerca, ha comunque confermato anche con le nano-sospensioni di allumina, la capacità di realizzare campioni dotati di spessori più elevati in tempi più brevi (Fig. 101, Tab. 3 e 4).

Nel caso di questa ricerca di dottorato, uno dei problemi maggiori del PSC, è stato il tempo che intercorre tra la fase di dispersione in ultrasuoni della nano-sospensione e l'inizio della fase di pressatura. Infatti l'assemblaggio della pressa richiede circa 30 minuti durante i quali la sospensione rimane ferma nella camera della pressa. Pertanto esiste la possibilità che si formino degli agglomerati in grado di pregiudicare in modo irrimediabile le densità raggiunte e l'omogeneità strutturale dei campioni allo stato verde.

Un ulteriore fattore da considerare è il ruolo svolto dai filtri utilizzati per i due processi di formatura testati in questa ricerca di dottorato. Infatti potenzialmente esiste il rischio di un intasamento del filtro in seguito alla procedura di colaggio.

E' stato dimostrato, eseguendo immagini al SEM, che alcune particelle più fini possono passare attraverso il filtro a seconda del diametro delle porosità del filtro e delle

diametro delle particelle della sospensione. Uno strato di particelle più fini si può accumulare alla base dello strato colato e può intasare il filtro. Pertanto la permeabilità del sistema strato colato/filtro/gesso può variare nel tempo e questo può determinare uno spessore dello strato colato differente da quello previsto.³²²

Un fattore molto importante, a livello del ciclo produttivo, è il rapporto tra lo spessore del provino ed i tempi di colaggio.

I parametri più importanti da valutare per il PSC sono: la viscosità della sospensione, lo spessore del pezzo colato dopo il ciclo di colaggio e la densità del provino in verde.

Nella nostra ricerca solo sospensioni caratterizzate da viscosità basse, cioè da alti livelli di dispersione, sono state colate sotto pressione ed hanno evidenziato *casting rate* più lenti.

Quando però il contenuto di disperdente non è sufficiente a garantire un comportamento quasi newtoniano, è possibile ottenere *casting rate* più alti, ma la densità del provino realizzato diminuisce.

Questo risultato può essere correlato con il fatto che particelle ben disperse si impaccano in una struttura ad alta densità con una limitata porosità e ciò diminuisce la velocità di eliminazione dell'acqua della sospensione. D'altra parte, sospensioni meno disperse (se non addirittura parzialmente flocculate) mostrano viscosità più elevate e *casting rate* più alti in quanto i provini colati non sono caratterizzati da una struttura di particelle ben impaccate e, di conseguenza, da una elevata densità. Infatti l'applicazione della pressione, pur determinando un *casting rate* più elevato, riduce il tempo che serve alle particelle per riarrangiarsi in una struttura densamente impaccata.³²³

Protocollo di essiccamento

L'essiccamento resta certamente una delle fasi più delicate nella realizzazione di provini ceramici nanostrutturati ottenuti partendo da sospensioni ceramiche. In questa fase si possono infatti formare cricche (Fig. 102) tali da determinare la rottura dei campioni durante il ciclo di sinterizzazione, durante le fasi di rifinitura oppure nel corso dell'applicazione di sollecitazioni meccaniche.

Per tale motivo sono stati proposti diversi metodi per cercare di standardizzare tale procedura e di ottenere un essiccamento controllato.

Bowen et al.³²⁴ hanno proposto un protocollo di essiccamento dei provini nanostrutturati in 3 fasi. In seguito alla rimozione del provino dallo stampo, dopo circa

24 ore, i campioni sono sottoposti ad essiccamento a diversi livelli di umidità relativa:

1)Prima fase al 90% di umidità relativa

2)Poi una seconda fase al 45% di umidità relativa

3)Infine un'ultima fase condotta in un essiccatore con gel di silice a temperatura ambiente. L'intero processo riportato richiede circa 7 giorni.

Altri Autori³²⁵ hanno proposto protocolli leggermente diversi:

1)La prima parte dell'essiccamento, della durata di 72 ore, viene effettuata ad una temperatura di circa 20 °C e con un'umidità relativa del 50%.

2)Poi i campioni vengono rimossi dallo stampo e la procedura prosegue su un foglio di teflon per 48 ore. Il teflon infatti sarebbe in grado seguire il campione durante il ritiro producendo solo un minimo attrito.

Il successo di tale procedura sarebbe legato a diversi fattori: contenuto solido della sospensione, viscosità e quantità di additivi organici utilizzati.

Il protocollo che abbiamo adottato in questo lavoro di ricerca, e che è stato scelto dopo aver provato gli altri presenti in letteratura, è stato il seguente:

1)Rimozione del campione dallo stampo e distacco dei filtri dopo 24 ore.

2)Essiccamento del campione coperto da un contenitore in plastica per 7 giorni per mantenere un certo grado di umidità relativa residua.

3)Completamento dell'essiccamento in stufa a 40 °C per 3 giorni.

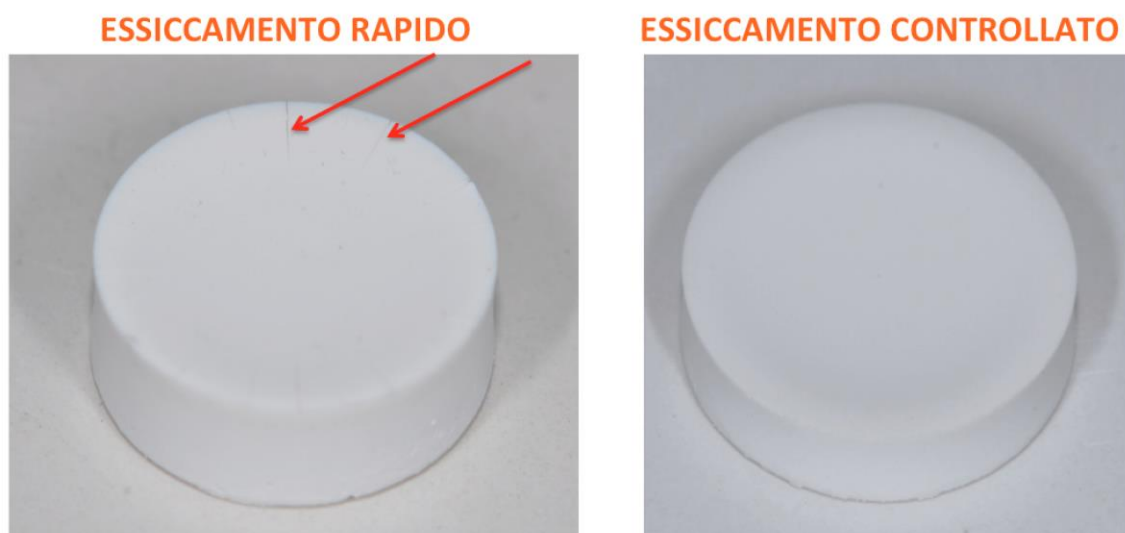


Figura 102: Un essiccamento troppo rapido può indurre la formazione di cricche (indicate dalle frecce rosse) sulla superficie del campione.

7.5 Caratterizzazione dei provini allo stato verde

Una volta completata la fase di essiccamento (Fig. 103) dei campioni allo stato verde realizzati con ciascun disperdente, sono state calcolate le densità geometriche che vengono riportate nelle tabelle sottostanti. Riguardo alle concentrazioni, per ciascun disperdente, che ci hanno permesso di raggiungere le densità in verde più elevate (Tab. 5 e 6) bisogna notare come tali concentrazioni risultino leggermente più alte rispetto a quelle suggerite dai produttori dei disperdenti. A tal proposito è importante sottolineare come questi prodotti siano stati tutti originariamente concepiti per essere utilizzati per sospensioni contenenti particelle micrometriche che mostrano una tendenza all'aggregazione molto meno accentuata. In queste sospensioni un'adeguata dispersione viene ottenuta impiegando concentrazioni più basse di disperdente. Per quanto riguarda le concentrazioni di disperdente utilizzate in precedenti studi presenti in letteratura, bisogna sottolineare come non sia sempre possibile operare un confronto corretto in quanto possono variare fattori chiave quali il diametro delle particelle e la concentrazione in peso delle sospensioni.

TABELLA RIASSUNTIVA DEI DISPERDENTI UTILIZZATI PER LE SOSPENSIONI DI γ -ALLUMINA

DISPERDENTE	RANGE DI pH ADATTO PER IL DISPERDENTE	pH SOSPENSIONE γ -ALLUMINA	CONCENTRAZIONI TESTATE (% IN PESO)	CONCENTRAZIONI SUGGERITE DAL PRODUTTORE O IN LETTERATURA (% IN PESO)	CONCENTRAZIONE CHE HA PERMESSO DI RAGGIUNGERE LA DENSITÀ PIÙ ELEVATA (% IN PESO)
TAC	3-7	5.0	0.3-0.5-1.0%	0.3%	0.5%
DOLAPIX CE 64	5-10	5.0	0.5-1.0-1.5-3.0-6.0%	0.5%	1.5%
L-ACIDO ASCORBICO	6-7.5	5.0	0.5-1.0-1.5-3.0-6.0%	1.0%	0.5%
DISPEX A4040	5-10.5	5.0	0.5-1.0-1.5-3.0-6.0%	0.5-2.0%	3.0%
D-FRUTTOSIO	3-9	5.0	0.5-1.0-1.5-3.0-6.0%	1.0%	6.0%

Tabella 5: Concentrazione più efficace per ciascun disperdente testato con la γ -allumina.

TABELLA RIASSUNTIVA DEI DISPERDENTI UTILIZZATI PER LE SOSPENSIONI DI α -ALLUMINA					
DISPERDENTE	RANGE DI pH ADATTO PER IL DISPERDENTE	pH SOSPENSIONE α -ALLUMINA	CONCENTRAZIONI TESTATE (% IN PESO)	CONCENTRAZIONI SUGGERITE DAL PRODUTTORE O IN LETTERATURA (% IN PESO)	CONCENTRAZIONE CHE HA PERMESSO DI RAGGIUNGERE LA DENSITÀ PIÙ ELEVATA (% IN PESO)
TAC	3-7	6.0	0.3-0.5-1.0%	0.3%	0.3%
DOLAPIX CE 64	5-10	6.0	0.5-1.0-1.5%	0.5%	1.0%
L-ACIDO ASCORBICO	6-7.5	6.0	0.5-1.0-1.5%	1.0%	1.5%

Tabella 6: Concentrazione più efficace per ciascun disperdente testato con l' α -allumina.

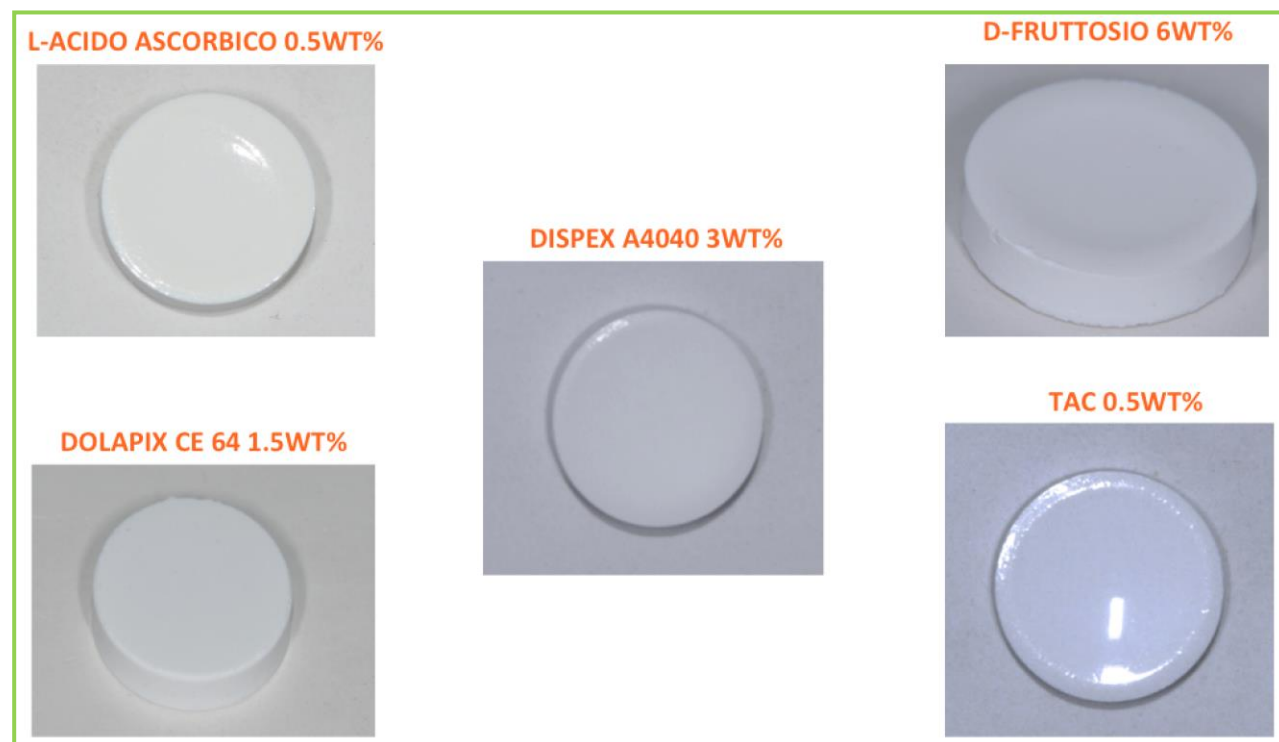


Figura 103: Campioni allo stato verde realizzati con i diversi tipi di disperdenti testati.

I campioni allo stato verde, al termine della fase di essiccamento in stufa hanno evidenziato un ritiro, misurato sul diametro dello stampo cilindrico utilizzato per lo slip casting, intorno al 2%. Le densità allo stato verde raggiunte con le sospensioni a base di γ -allumina sono state significativamente più elevate rispetto a quelle ottenute con le sospensioni contenenti α -allumina (Tab 7 ed 8). Tali risultati sono probabilmente imputabili alla maggiore stabilità che avevano le sospensioni di γ -allumina tal quali rispetto a quelle di α -allumina. La maggiore stabilità le sospensioni di γ -allumina emergeva chiaramente dal confronto dei potenziali Zeta (ζ). Un altro fattore che ha contribuito a raggiungere densità più elevate è stato il migliore comportamento reologico (caratterizzato da viscosità molto basse e da una ridotta tempo-dipendenza) delle sospensioni di γ -allumina.

Tra i risultati delle densità in verde spicca quello ottenuto con la sospensione di γ -allumina che conteneva il Displex A4040 al 3% in peso. Il 56.5% di densità in verde rappresenta un dato ragguardevole, soprattutto considerando che la sospensione di partenza aveva una concentrazione solamente del 24% in peso. Tale densità è superiore rispetto a quelle riportate in diversi altri studi presenti in letteratura (che vengono riportati nella Tabella 11). Per tale motivo la ricerca di Dottorato si è concentrata sulla sospensione che conteneva il Displex A4040 al 3% in peso.

DENSITÀ IN VERDE RAGGIUNTE CON CIASCUN DISPERDENTE: γ-ALLUMINA			
TIPO DI NANO-SOSPENSIONE	TIPO DISPERDENTE E CONCENTRAZIONE (IN PESO %)	TECNICA DI FORMATURA	DENSITÀ
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	SC	53%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPLEX A4040 3.0%	SC	56.5%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	L-ACIDO ASCORBICO 0.5%	SC	52.7%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	D-FRUTTOSIO 6.0%	SC	52.4%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	TAC 0.5%	SC	52%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DOLAPIX CE64 1.5%	SC	46.6%

Tabella 7: Densità massime allo stato verde raggiunte per ciascun disperdente con la γ -allumina.

DENSITÀ IN VERDE RAGGIUNTE CON CIASCUN DISPERDENTE: α -ALLUMINA			
TIPO DI NANO-SOSPENSIONE	TIPO DISPERDENTE E CONCENTRAZIONE (IN PESO %)	TECNICA DI FORMATURA	DENSITÀ
α -ALLUMINA TAL QUALE	-	SC	39.9%
α -ALLUMINA TAL QUALE	TAC 0.3%	SC	41.5%
α -ALLUMINA TAL QUALE	DOLAPIX CE64 1.0%	SC	46.6%
α -ALLUMINA TAL QUALE	L-ACIDO ASCORBICO 1.5%	SC	42.7%

Tabella 8: Densità massime allo stato verde raggiunte per ciascun disperdente con l' α -allumina.

DENSITÀ ALLO STATO VERDE IN PRESENZA DI ADDITTIVI (BINDER, PLASTICIZZANTE): γ -ALLUMINA					
TIPO DI NANO-SOSPENSIONE	DISPERDENTE (IN PESO %)	BINDER (PVA, IN PESO %)	PLASTICIZZANTE (PEG 400, IN PESO %)	TECNICA DI FORMATURA	DENSITÀ
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	-	6%	SC	51.5%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	0.5%	-	SC	50.5%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	0.5%	3%	SC	51.4%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPEX A4040 3%	-	1%	SC	51.8%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPEX A4040 3%	-	3%	SC	48.5%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPEX A4040 3%	-	6%	SC	51.3%

Tabella 9: Effetto dell'aggiunta degli additivi (disperdente, binder e plasticizzante) sulle densità raggiunte con le sospensioni di γ -allumina.

L'aggiunta degli additivi ha alterato, soprattutto nel caso del binder, il comportamento reologico delle sospensioni determinando un aumento notevole della viscosità e la comparsa di una tempo-dipendenza non trascurabile. Per tale motivo anche le densità in verde dei provini realizzati sono risultate inferiori rispetto a quelle dei campioni realizzati con il solo Dispex A4040 al 3% in peso (Tab. 9).

L'aggiunta del Nitrato di Magnesio Esaidrato come dopante ha determinato una riduzione della densità leggermente inferiore rispetto all'aggiunta del binder e del plasticizzante e ciò è probabilmente imputabile al fatto che le concentrazioni aggiunte di dopante erano talmente basse (da 300 a 1000ppm) da non modificare in modo significativo il comportamento reologico della sospensione (Tab. 10).

DENSITÀ ALLO STATO VERDE DEI PROVINI CONTENENTI IL DOPANTE E/O IL DISPERDENTE: γ -ALLUMINA				
TIPO DI NANO-SOSPENSIONE	DISPERDENTE (IN PESO %)	DOPANTE (NITRATO DI MAGNESIO ESAIDRATO)	TECNICA DI FORMATURA	DENSITÀ
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	300ppm	SC	51.5%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	500ppm	SC	50.5%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	-	1000ppm	SC	51.4%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPEX A4040 3%	300ppm	SC	53%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPEX A4040 3%	500ppm	SC	51%
γ -ALLUMINA TAL QUALE	DISPEX A4040 3%	1000ppm	SC	51.3%

Tabella 10: Effetto dell'aggiunta degli additivi (disperdente e dopante) sulle densità raggiunte con le sospensioni di γ -allumina.

DENSITÀ ALLO STATO VERDE RAGGIUNTE IN ALCUNI STUDI PRESENTI IN LETTERATURA

TIPO DI SOSPENSIONE	DISPERDENTE	DENSITÀ	AUTORI
α -ALLUMINA AL 60% IN PESO	DOLAPIX CE64	53%	S. Ghanizadeh "Synthesis and processing of nanostructured alumina ceramics" Loughborough University Institutional Repository;2013.
α -ALLUMINA O γ -ALLUMINA AL 30% IN PESO	ACIDO POLIACRILICO	50%	Bowen et al. "Colloidal Processing And Sintering Of Nanosized Transition Aluminas" Sintering Science and Technology; : The Pennsylvania State University, PA, USA., 2000: p. 171-176
γ E δ -ALLUMINA AL 33% IN PESO	-	53%	Palmero et al. "Effect of heating rate on phase and microstructural evolution during pressureless sintering of a nanostructured transition alumina." Int J of Appl Ceram Tech 2009;6(3): 420-430.

Tabella 11: Densità allo stato verde riportate in alcuni precedenti studi presenti in letteratura.

In base ai dati ottenuti in questa ricerca di dottorato, si può osservare come i valori di densità relativa dei verdi (densità geometrica) raggiunti con le sospensioni a base di α -allumina siano più bassi rispetto a quelli ottenuti con la γ -allumina. Questo risultato è imputabile alla minore stabilità della sospensione di partenza e, di conseguenza, alla forte agglomerazione delle particelle che si verifica con le polveri nanometriche. La presenza di agglomerati è causa di formazione di porosità durante la fase di formatura. Maggiori sono le dimensioni degli agglomerati e maggiori risultano le dimensioni delle porosità tra gli agglomerati.

Un compatto di polveri può essere immaginato come costituito da una struttura gerarchica a due livelli: il compatto è costituito da agglomerati che a loro volta sono costituiti da particelle nanometriche. Esiste, pertanto, anche una distribuzione bimodale dei pori. I pori esistenti all'interno dell'agglomerato sono più fini dei pori tra gli agglomerati. L'addensamento di un agglomerato individuale è relativamente facile, mentre l'eliminazione dei pori inter-agglomerati è più difficile.

Struttura dei campioni allo stato verde

La microstruttura dei provini allo stato verde è stata valutata mediante microscopio elettronico a scansione (ZEISS EVO 40XWP, Germania).

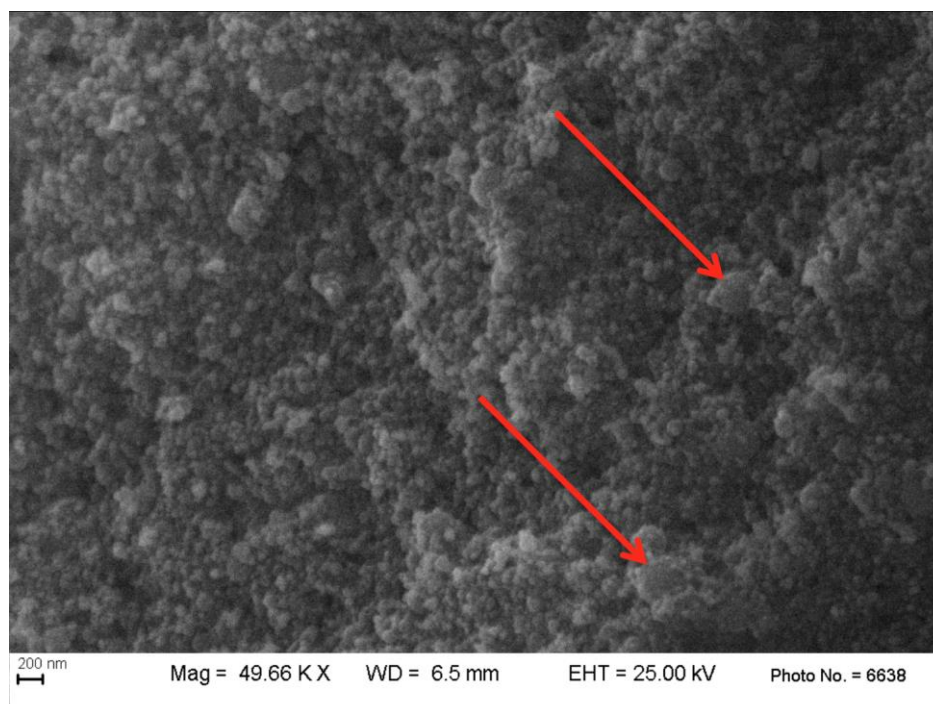


Figura 104: SEM campione 7 allo stato verde (sospensione di γ allumina concentrata al 40.7% in peso contenente lo 0.5% in peso di Dolapix CE64). Le frecce indicano la presenza di agglomerati.

L'osservazione microstrutturale del campione di γ -allumina mostra la presenza di un limitato numero di agglomerati di particelle di dimensioni piuttosto eterogenee.

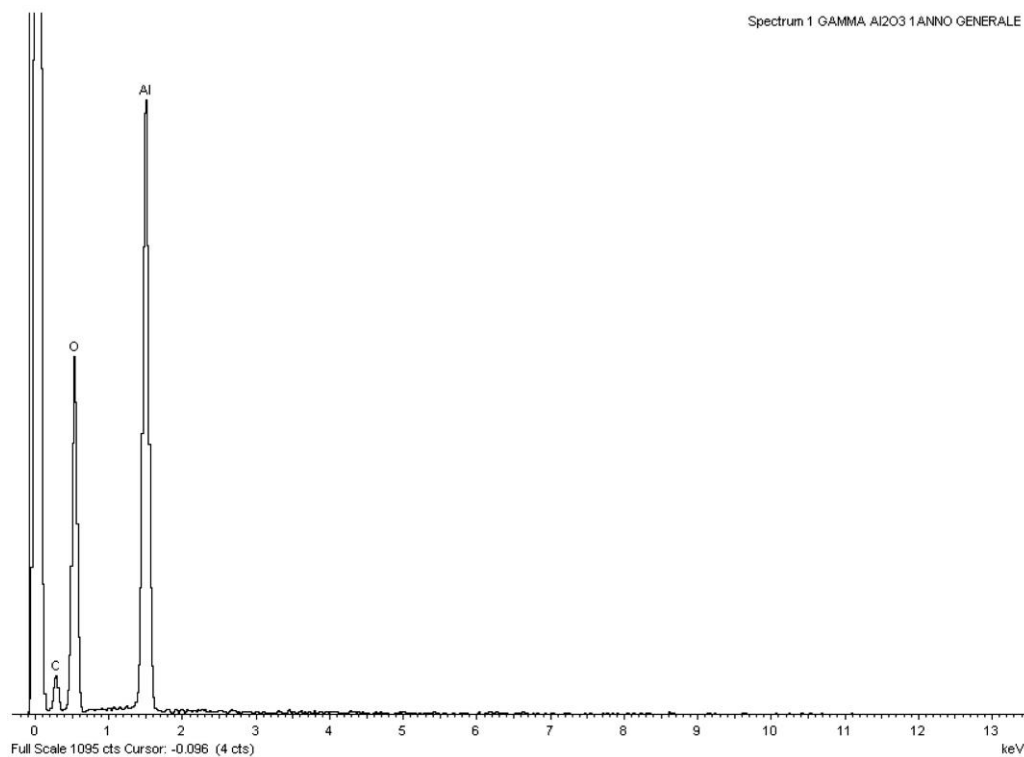


Figura 105: Analisi EDS generale del campione 7 allo stato verde (sospensione a base di γ -allumina del lotto 1 concentrata al 40.7% in peso contenente lo 0.5% in peso di Dolapix CE64).

La composizione degli agglomerati è stata controllata durante l'analisi al SEM tramite analisi EDS. L'analisi ha rivelato solo la presenza di Al ed O.

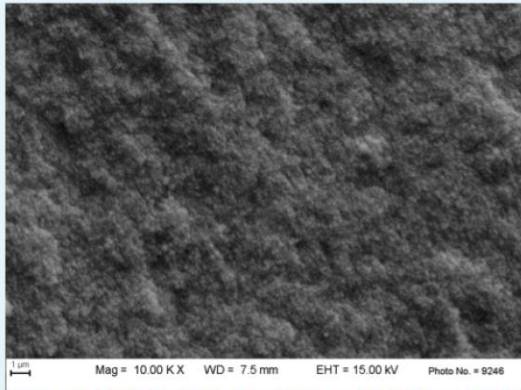


Figura 106: Confronto della microstruttura di campioni allo stato verde ottenuti per SC e PSC con la sospensione di α -allumina.

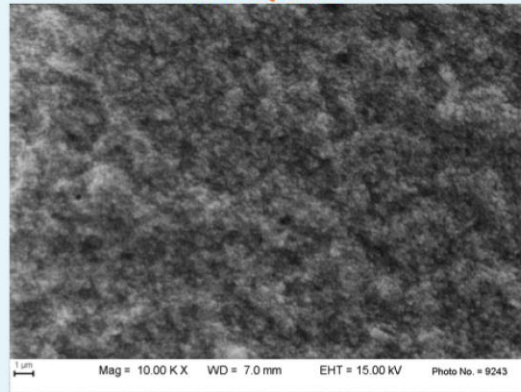
Le immagini al SEM mostrano come, sia i campioni allo stato verde che sono stati realizzati con la sospensione tal quale di α -allumina per slip casting, sia quelli prodotti per pressure slip casting, contengano degli agglomerati sferici di nano-particelle (Fig. 106). Tali agglomerati sono più numerosi e più grandi di quelli presenti nei campioni realizzati con la sospensione di γ -allumina. Tale differenza strutturale è coerente con il diverso comportamento reologico delle sospensioni e con le densità in verde più elevate raggiunte con le sospensioni a base di γ allumina.

CAMPIONI ALLO STATO VERDE

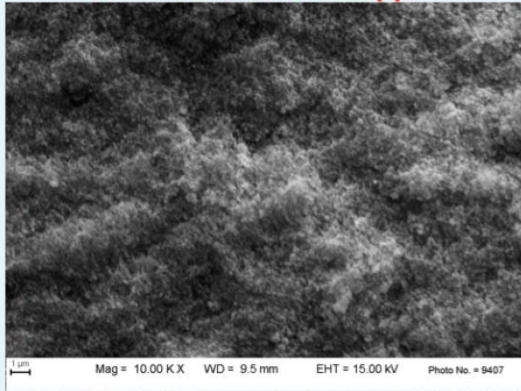
**NANO-SOSPENSIONE γ -ALLUMINA
CON DISPEX A4040 3WT%**



**NANO-SOSPENSIONE γ -ALLUMINA
TAL QUALE**



**NANO-SOSPENSIONE γ -ALLUMINA
CON DOPANTE 1000ppm**



**NANO-SOSPENSIONE γ -ALLUMINA
CON D-FRUTTOSIO 6WT%**

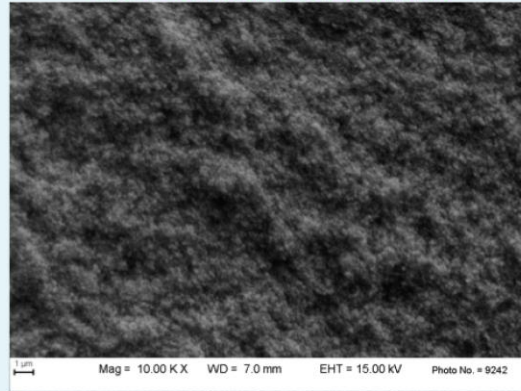


Figura 107: Confronto della microstruttura di campioni allo stato verde ottenuti per SC con la sospensione di γ -allumina

In generale si può notare come l'utilizzo dei disperdenti e degli additivi abbia permesso di ottenere campioni con un limitato numero di agglomerati e dotati di una struttura omogenea (Fig. 107).

Questo aspetto risulta molto importante in quanto gli agglomerati possono avere un effetto negativo sulla struttura del compatto verde e quindi sulla microstruttura del materiale ceramico dopo la sinterizzazione. Gli agglomerati infatti determinano la presenza di zone con densità diversa da quella delle zone circostanti inducendo un ritiro non omogeneo.³²⁶

7.6 Sinterizzazione

Analisi delle proprietà termiche dei provini allo stato verde a base di γ -allumina (lotto di produzione 1) con il microscopio riscaldante

Il comportamento durante la sinterizzazione di alcuni provini ottenuti per slip casting, partendo dalla sospensione di γ -allumina tal quale (24% in peso) e da quella concentrata al 40.7% in peso con disperdente (Dolapix CE64), è stato studiato con un microscopio riscaldante.

Le variazioni dimensionali del materiale sono state misurate con un microscopio riscaldante Misura® HSM 3.32 (Expert System Solutions Modena, Italia) con la finalità di determinare i seguenti punti caratteristici: inizio ritiro, ritiro massimo, rammollimento, sfera, semisfera e fusione. L'analisi termomicroscopica (hot-stage microscopy-HSM) è stata effettuata secondo la procedura descritta nella norma ISO 540: 2008.³²⁷

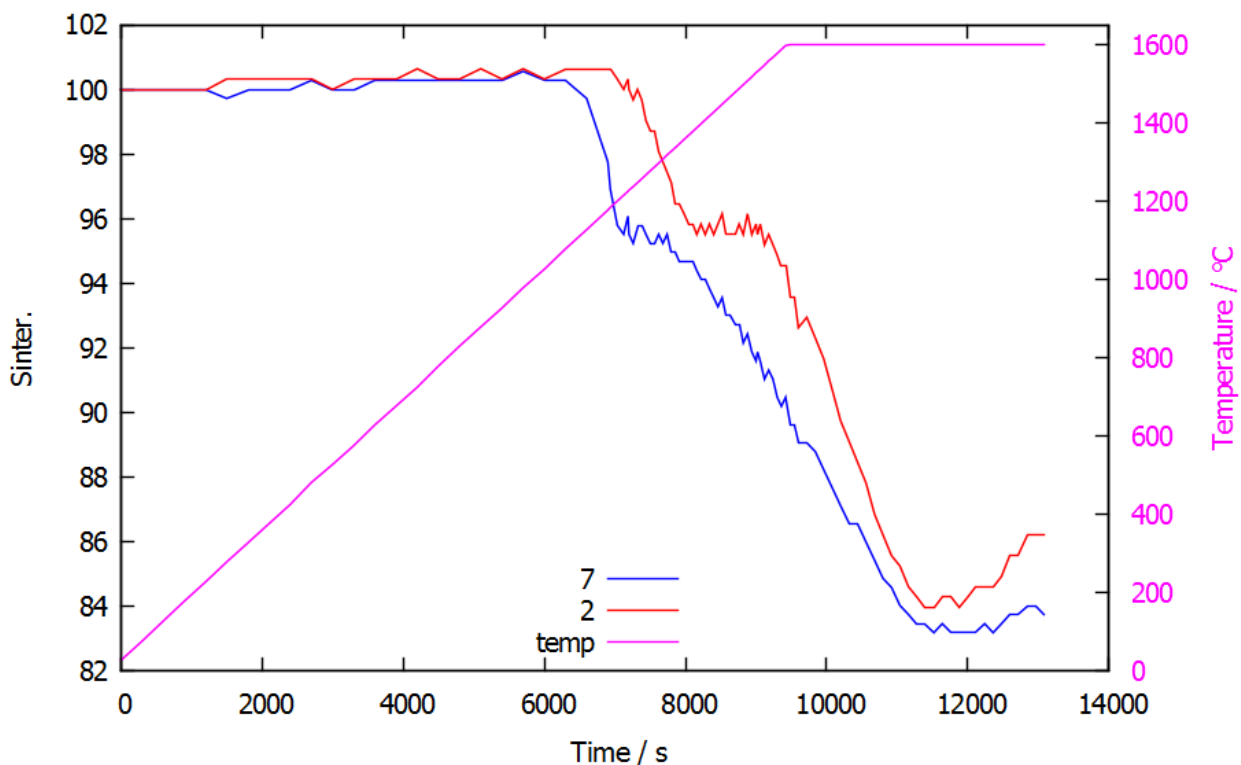


Figura 108: Comportamento dei campioni 2 (sospensione contenente γ -allumina tal quale) e 7 (sospensione contenente γ -allumina concentrata al 40.7% con Dolapix CE64 allo 0.5%) durante la prova condotta nel microscopio riscaldante.

Il grafico riportato (Fig. 108) mostra la variazione dimensionale dei provini "2" e "7", sinterizzati con una rampa di 10 °C/min fino a 1600 °C e con una stasi di un'ora a 1600 °C. Il campione 7 inizia la sinterizzazione a 1130 °C e, dopo 44 minuti a 1600 °C, mostra un ritiro massimo del 17%. Il campione 2 inizia la sinterizzazione a 1210 °C e, dopo 35 minuti a 1600 °C, mostra un ritiro massimo del 16%. Il microscopio riscaldante mostra che la sinterizzazione deve essere eseguita a 1600°C per almeno 35 minuti e che il ritiro massimo è del 17%. Nel corso della prova è stata raggiunta una temperatura massima di 1600°C, adeguata per ricavare informazioni utili per il processo di sinterizzazione, ma non sono stati determinati gli altri punti caratteristici (rammollimento, sfera, semisfera e fusione) in quanto sopraggiungono a temperature più elevate (Figg. 109 e 110).

Codice:	00204L	Tipo prova:	Provino doppio
Descrizione:	2 Sinistra	Temperatura min.:	28 °C
Data:	29/08/2013	Temperatura max.:	1600 °C

Ciclo termico			
	Salita	Temp	Stasi
1	10,0	1600 °C	210,0
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Valori caratteristici	
Forma	Temperatura
Inizio ritiro	28 °C
Rammollimento	
Sfera	
Mezza Sfera	
Fluidità	

Durata prova	
Totale	003.38.12
dal 1° scatto	003.38.12

Intervalli			
	Inizio	Interv.	Fine
1	00.00.00	000.05.00	002.00.00
2		000.01.00	002.40.00
3		000.02.00	007.00.40

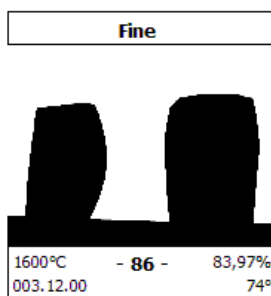
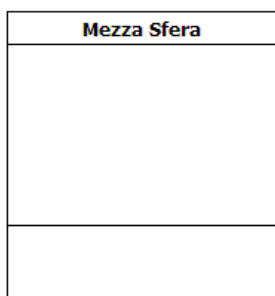
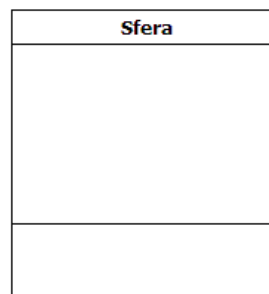
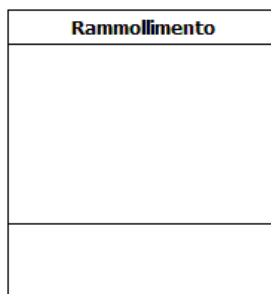
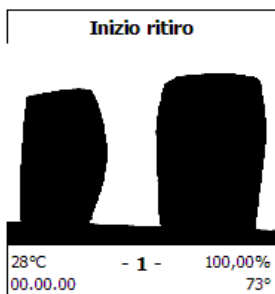


Figura 109: Dettagli della prova condotta nel microscopio riscaldante relativi al campione 2 (sospensione contenente γ -allumina tal quale).

Codice:	00204R	Tipo prova:	Provino doppio
Descrizione:	7 Destra	Temperatura min.:	28 °C
Data:	29/08/2013	Temperatura max.:	1600 °C

Ciclo termico			
	Salita	Temp	Stasi
1	10,0	1600 °C	210,0
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Intervali			
	Inizio	Interv.	Fine
1	00.00.00	000.05.00	002.00.00
2		000.01.00	002.40.00
3		000.02.00	007.00.40

Valori caratteristici	
Forma	Temperatura
Inizio	28 °C
Rammollimento	
Sfera	
Mezza Sfera	
Fluidità	

Durata prova	
Totale	003.38.12
dal 1° scatto	003.38.12

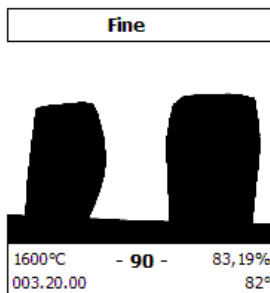
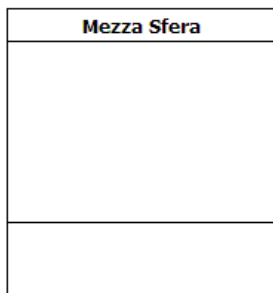
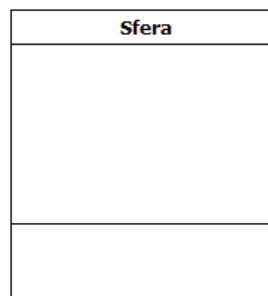
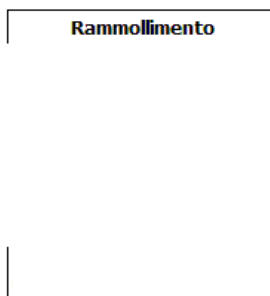
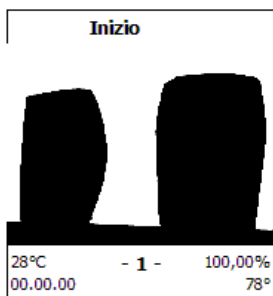


Figura 110: Dettagli della prova condotta nel microscopio riscaldante relativi al campione 7 (sospensione contenente γ -allumina concentrata al 40.7% in peso con Dolapix CE64 allo 0.5% in peso).

Analisi delle proprietà termiche dei provini allo stato verde a base di γ -allumina (lotto di produzione 2) con il microscopio riscaldante

Il comportamento durante la sinterizzazione di alcuni provini allo stato verde ottenuti per slip casting utilizzando un secondo lotto della sospensione di γ -allumina al 24% in peso con disperdente (DispexA4040 3% in peso) oppure con dopante (MgO 500ppm) è stato studiato con un microscopio riscaldante.

Come nella prova precedente, le variazioni dimensionali del materiale sono state misurate con un microscopio riscaldante Misura[®] HSM 3.32 (Expert System Solutions Modena, Italia) con la finalità di determinare i seguenti punti caratteristici: inizio ritiro, ritiro massimo, rammollimento, sfera, semisfera e fusione. L'analisi termomicroscopica (hot-stage microscopy-HSM) è stata sempre effettuata secondo la procedura descritta nella norma ISO 540: 2008.

Il ciclo termico applicato è stato il seguente: da temperatura ambiente a 600°C a 5 °C/min, stasi di 60 minuti a 600°C, da 600 °C a 1600 °C a 10 °C/min, stasi di 60 minuti a 1600°C.

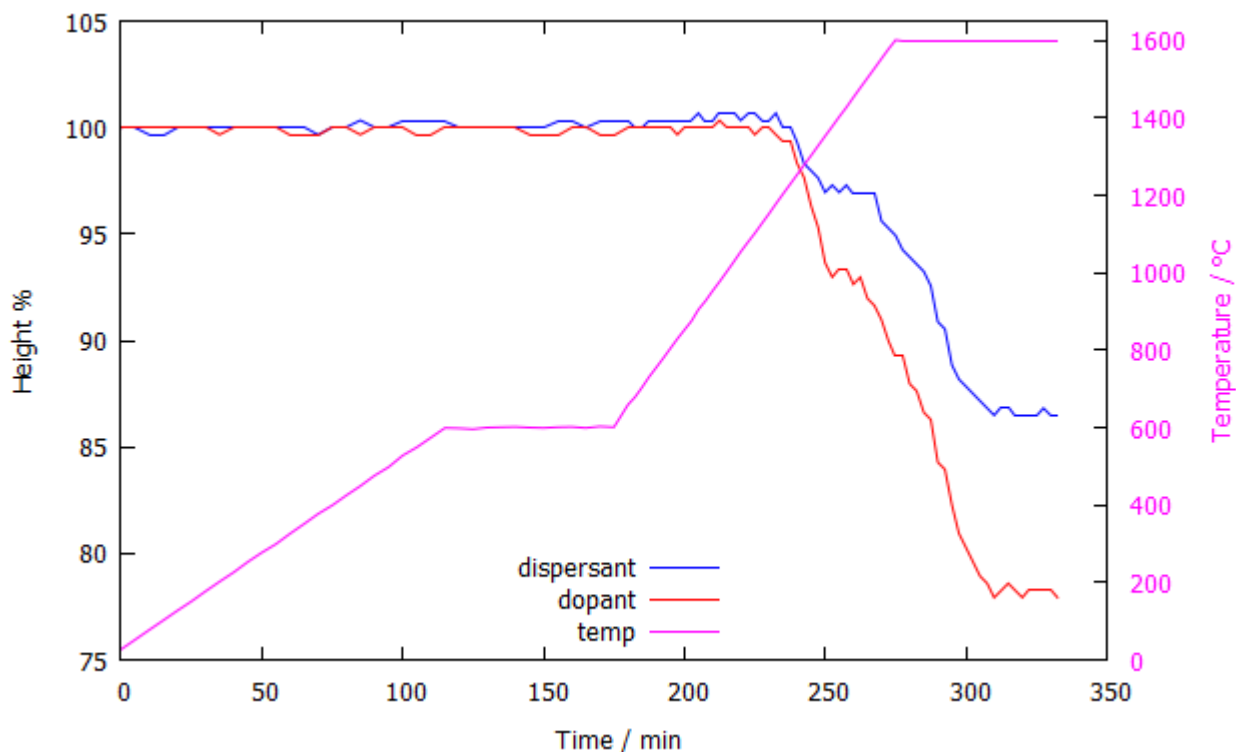


Figura 111: Comportamento del campione realizzato con γ -allumina tal quale e DispexA4040 al 3% in peso e di quello realizzato con il dopante (MgO 500ppm), durante la prova condotta nel microscopio riscaldante.

Il grafico (Fig. 111) mostra la variazione dimensionale di due provini che sono stati sottoposti al ciclo termico sopra descritto.

In dettaglio, il provino con il DispexA4040, inizia la sinterizzazione a 1231°C e la termina, dopo circa 35 minuti, a 1600 °C. Questo provino mostra un ritiro del 16%.

Anche il provino contenente il dopante inizia la sinterizzazione a 1231°C e la termina dopo 35 minuti a 1600°C , ma mostra un ritiro più elevato (22%).

Anche in questo caso non sono stati determinati gli altri punti caratteristici (rammollimento, sfera, semisfera e fusione) in quanto sopraggiungono a temperature più elevate (Fig. 112 e 113).

Codice:	00273L	Tipo prova:	Provino doppio
Descrizione:	solo disperdente	Temperatura min.:	27 °C
Data:	13/06/2016	Temperatura max.:	1601 °C

Ciclo termico			
	Salita	Temp	Stasi
1	5,0	600 °C	60,0
2	10,0	1600 °C	60,0
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Valori caratteristici	
Forma	Temperatura
Inizio ritiro	27 °C
Rammollimento	
Sfera	
Mezza sfera	
Scorrimento	

Durata prova	
Totale	005.50.37
dal 1° scatto	005.50.37

Intervali			
	Inizio	Interv.	Fine
1	00.00.00	000.05.00	003.00.00
2		000.02.30	004.40.00
3		000.02.30	005.40.00

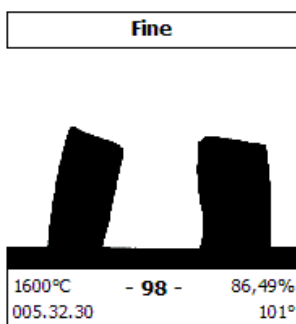
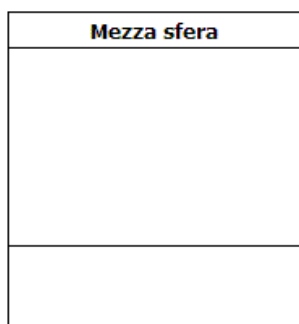
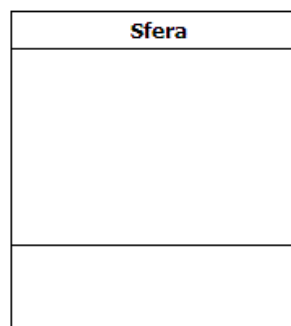
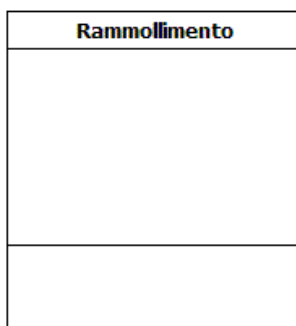
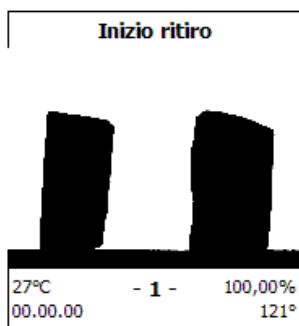


Figura 112: Dettagli della prova condotta nel microscopio riscaldante relativi al campione contenente solo il Dispex A4040 al 3% in peso.

Codice:	00273R	Tipo prova:	Provino doppio
Descrizione:	dopante	Temperatura min.:	27 °C
Data:	13/06/2016	Temperatura max.:	1601 °C

Ciclo termico			
	Salita	Temp	Stasi
1	5,0	600 °C	60,0
2	10,0	1600 °C	60,0
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Intervali			
	Inizio	Interv.	Fine
1	00.00.00	000.05.00	003.00.00
2		000.02.30	004.40.00
3		000.02.30	005.40.00

Valori caratteristici	
Forma	Temperatura
Inizio ritiro	27 °C
Rammollimento	
Sfera	
Mezza sfera	
Scorrimento	

Durata prova	
Totale	005.50.37
dal 1° scatto	005.50.37

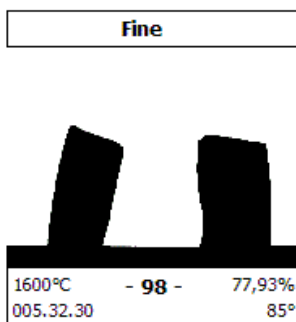
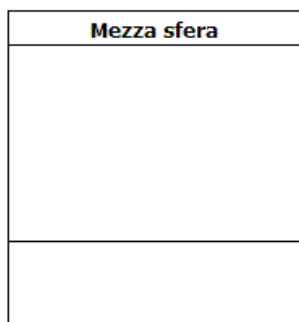
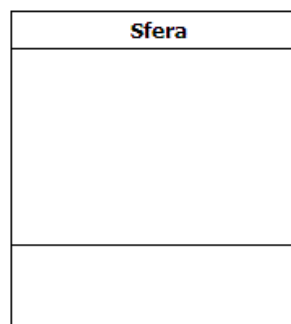
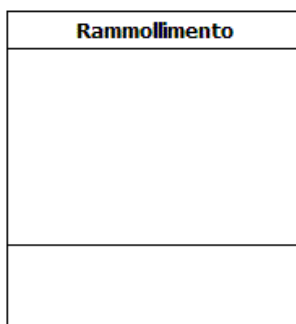
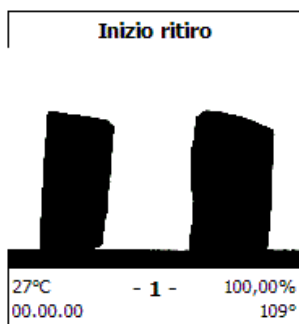


Figura 113: Dettagli della prova condotta nel microscopio riscaldante relativi al campione contenente solo 500ppm di dopante.

Sinterizzazione

La sinterizzazione dei nanomateriali rappresenta una fase molto delicata nella produzione di un materiale ceramico nanostrutturato.

Nel corso della ricerca di Dottorato sono stati testati cicli di sinterizzazione convenzionale in aria.

I cicli di sinterizzazione più brevi sono stati testati all'interno di un forno tubulare mentre quelli più lunghi (sinterizzazione in due step) in un forno a camera. Una sinterizzazione di tipo convenzionale permette di usare apparecchiature poco costose e facili da reperire pur rendendo più complicato il controllo delle dimensioni dei grani.

I cicli testati sono stati ricavati da precedenti studi presenti in letteratura e sono stati adattati sulla base del comportamento termico dei provini allo stato verde durante le prove condotte nel microscopio riscaldante.

In particolare, sono stati testati cicli di sinterizzazione in un unico step e in due step, con l'obiettivo di migliorare le densità teoriche dei materiali sinterizzati preservando la nanostruttura.

Nel caso dei cicli condotti sui provini di γ -allumina sono stati utilizzati *heating-rate* più lenti per permettere la transizione di fase e per cercare di prevenire la formazione della struttura vermicolare che caratterizza questi materiali.

Gli *heating-rate* utilizzati per alcuni dei cicli testati sono riportati nelle tabelle 12 e 13.

Nei campioni che contenevano il disperdente il plasticizzante e/o il binder è stata programmata una stasi di 1 ora a 600°C per consentire il *burn-out* degli additivi organici oppure, nel caso del dopante, per permettere la trasformazione del Nitrato di Magnesio Esaidrato in MgO (come suggerito in letteratura).³²⁸ Il dettaglio delle trasformazioni che si verificano durante la sinterizzazione sono riportati in Fig. 114.

DETTAGLIO RAMPE DEI CICLI DI SINTERIZZAZIONE TESTATI: γ ALLUMINA

TIPO DI SOSPENSIONE, DISPERDENTI E ADDITTIVI (IN PESO %)	CICLO TERMICO
TAL QUALE	0-1300°C (10°C/min); DA 1300 A 1550°C (2°C/min); STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1575°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1585°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3%	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1600°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1600°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3%	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1575°C (2.5°C/min) STASI 1 OR E 30 MIN A 1585°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3%	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3%	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1575°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1575°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3%	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E PEG 400 3%	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1575°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1585°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 300 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 300 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1595°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1595°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 500 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 500 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 500 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1575°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1575°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 500 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C
TAL QUALE CON DISPEX A4040 3% E NITRATO DI MAGNESIO 1000 ppm	0-600°C (5°C/min)-STASI 1 ORA A 600°C -DA 600°C A 1200°C (5°C/min)- DA 1200°C A 1550°C (2.5°C/min) STASI 1 ORA A 1550°C

Tabella 12: Dettaglio di alcuni dei cicli di sinterizzazione testati durante la ricerca di Dottorato sui provini di γ -allumina.

DETTAGLIO RAMPE DEI CICLI DI SINTERIZZAZIONE TESTATI: α ALLUMINA	
TIPO DI SOSPENSIONE, DISPERDENTI E ADDITTIVI (IN PESO %)	CICLO TERMICO
TAL QUALE	0-1300°C (10°C/min); DA 1300 A 1550°C (2°C/min); STASI 1 ORA A 1550°C
CONCENTRATA AL 35% CON DOLAPIX 0.5%	T1=1300°C (5°C/min) PER 0,1 min; DA 1300°C A 1150°C (50°C/min); T2:1150°C PER 20 ORE; DA 1150°C A 0°C (100°C/min)
CONCENTRATA AL 35% CON DOLAPIX 0.5%	T1=1300°C (10°C/min) PER 0.1 min; DA 1300°C A 1150°C (50°C/min); T2:1150°C PER 20 ORE; DA 1150°C A 0°C (100°C/min)
CONCENTRATA AL 35% CON DOLAPIX 1.0 %	T1=1500°C (10°C/min) CON STASI DI 0.1 min; T2:1350°C PER 20 ORE.

Tabella 13: Dettaglio di alcuni dei cicli di sinterizzazione testati durante la ricerca di Dottorato sui provini di α -allumina.

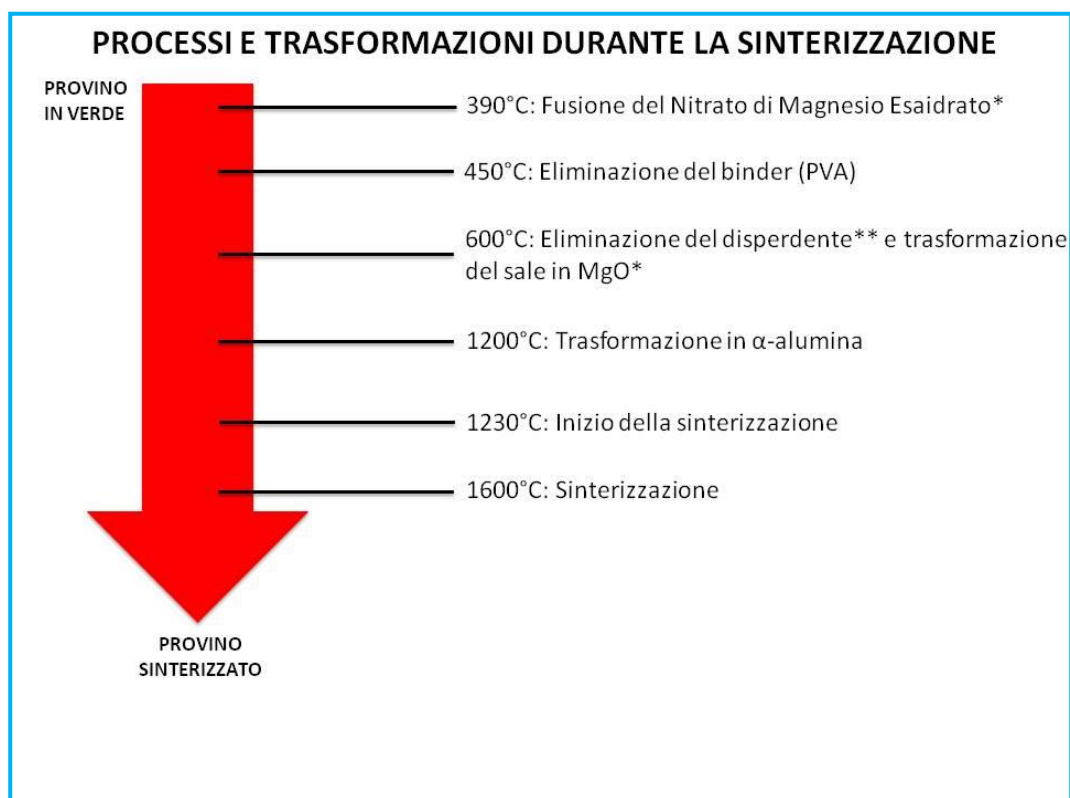


Figura 114: Trasformazioni che avvengono durante il processo di sinterizzazione.

* P.J. Haines *"Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems"* Springer 2012; Chapter 5:165. ** Wiecinska. *"Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis"*. *J Therm Anal Calorim* 2016; 123:1419–1430.

Prima di essere sinterizzati, i provini sono stati essiccati in stufa a 60°C per 2 ore. La sinterizzazione dei provini è stata condotta in aria alla temperatura massima di 1600°C per un'ora. È stata eseguita anche una prova di sinterizzazione con una stasi a 1600°C di 2 ore per valutarne l'effetto sulla micro-struttura dei provini sinterizzati.

Di seguito viene riportato il dettaglio del ciclo di sinterizzazione ottimizzato (Fig. 115) per i provini realizzati con la γ -allumina:

- 5°C/min fino a 600°C
- 1 ora di stasi a 600°C
- 5°C/min da 600°C a 1200°C
- 2.5°C/min da 1200°C a 1600°C
- 1 ora di stasi a 1600°C
- Raffreddamento a 5°C/min fino a 1250°C
- Raffreddamento a 10°C/min fino a 600°C
- Raffreddamento naturale

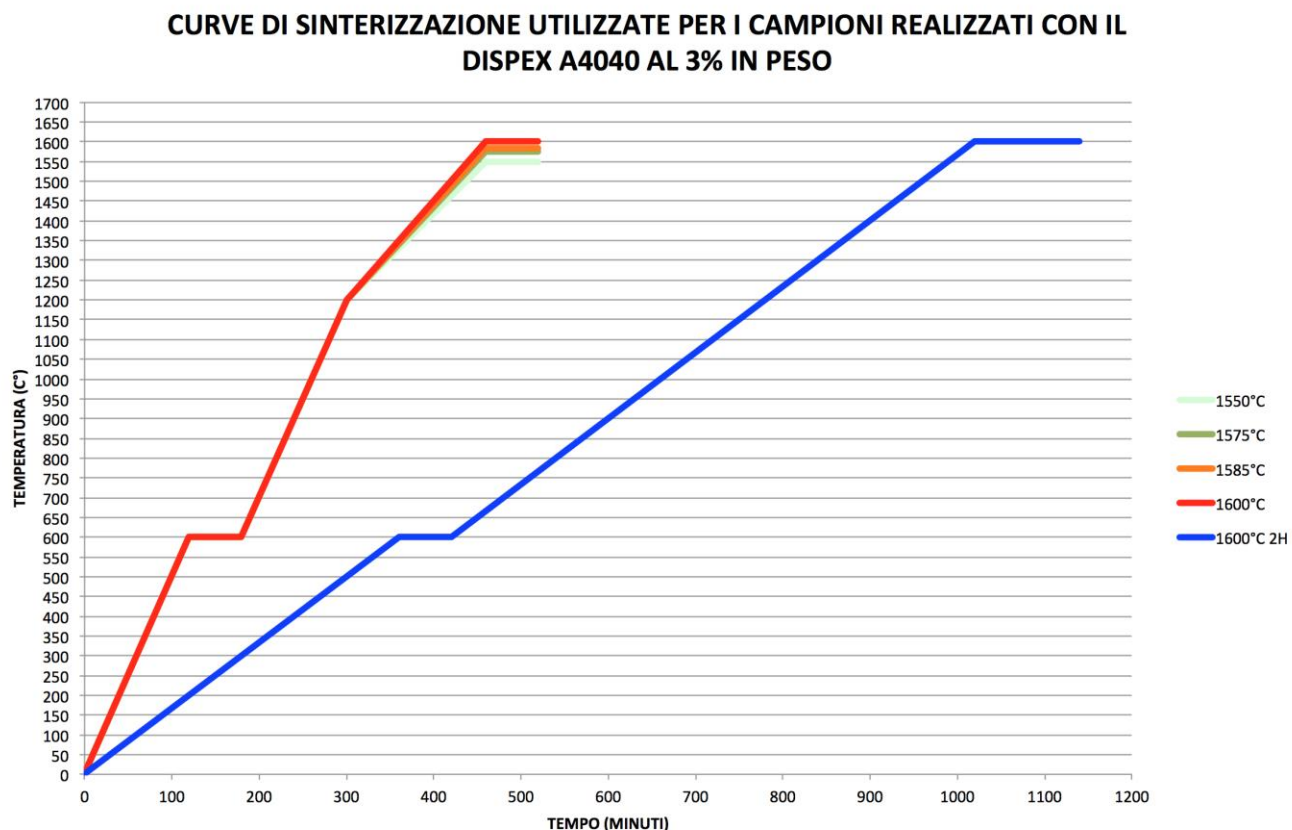


Figura 115: Cicli di sinterizzazione testati sui campioni realizzati con il DispexA4040 al 3% in peso. La linea rossa indica il ciclo di sinterizzazione ottimizzato.

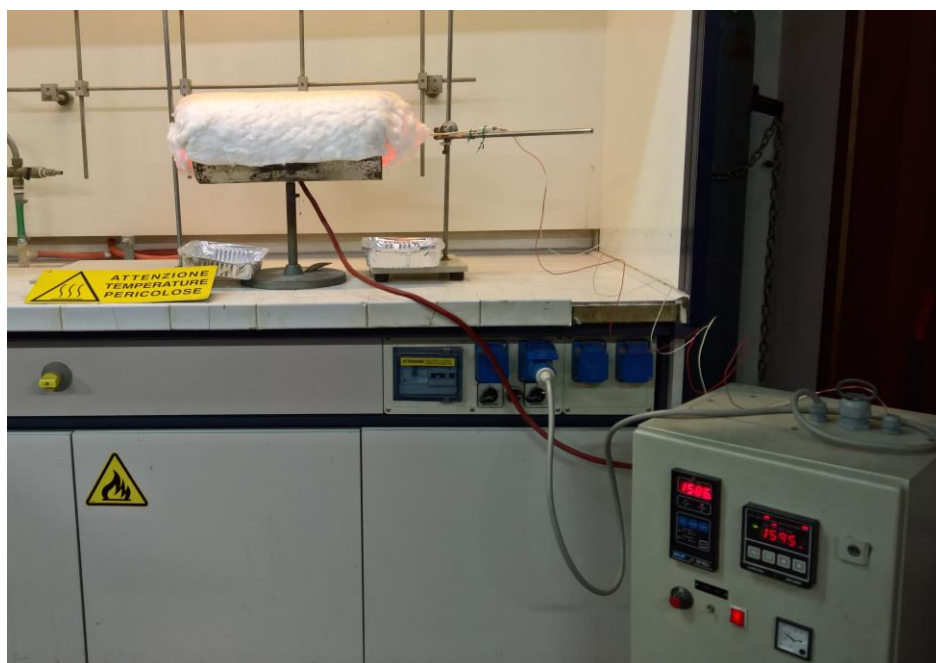


Figura 116: Sinterizzazione condotta in forno tubulare.

7.7 Caratterizzazione del prodotto finito

Calcolo delle densità teoriche dei provini sinterizzati

Il principio di Archimede afferma che un corpo immerso in un fluido ideale è soggetto ad una forza, diretta verso l'alto e in modulo pari al peso del volume di liquido spostato dal corpo immerso. La spinta ricevuta dal corpo prende il nome di spinta di Archimede oppure di spinta idrostatica.

Densità, porosità ed assorbimento d'acqua (BD, AP e A) possono essere ricavati utilizzando il metodo che sfrutta il principio di Archimede misurando peso a secco (WD), peso bagnato (WS) e peso immerso (Wi) in acqua (mercurio, xilene o alcool denaturato se il refrattario è sensibile all'acqua).

Vari metodi di prova standard si basano su questa procedura (ISO 5017, ASTM C20, BS 1902-308 e SANS 5905, utilizzando il mercurio).³²⁹

Tramite il principio di Archimede alcune proprietà fondamentali dei ceramici possono essere determinate con acqua e bilancia (norma ASTM C373).

In particolare dal calcolo di

-peso a secco **P1**

-peso del ceramico saturo d'acqua **P3**

-peso del ceramico sospeso in acqua **P2** (e saturo d'acqua)

è possibile ricavare:

-Volume esterno **V = P3 – P2**

-Densità di bulk **dB = P1/V**

-Densità apparente **dA = P1/(P1- P2)**

-Porosità apparente **P = (P3 - P1)/V**

Le densità dei provini sinterizzati sono state calcolate sulla base di questo principio (Tab 14).

CAMPIONE	DENSITÀ TEORICA (%)	DENSITÀ BULK (g/cm ³)	DENSITÀ APPARENTE (g/cm ³)	POROSITÀ APPARENTE (% vol)	ASSORBIMENTO D'ACQUA (% vol)
4	96.2%	3.81	3.98	3.75	1.65

Tabella 14: Esempio di densità (teorica, bulk e apparente) e porosità apparente per un campione sinterizzato.

DENSITÀ TEORICHE DEI PROVINI SINTERIZZATI: γ -ALLUMINA						
CAMPIONE	TIPO DI NANO-SOSPENSIONE (IN PESO %)	DISPERDENTE / ADDITIVI (IN PESO %)	TECNICA DI FORMATURA	DENSITÀ ALLO STATO VERDE	DENSITÀ TEORICA	TEMPO E TEMPERATURA DI SINTERIZZAZIONE
1	24 wt%	DISPEX A4040 3%	SC	57.4%	96.1%	1600°C PER 2 h
2	24 wt%	DISPEX A4040 3%	SC	54.6%	95.1%	1600°C PER 1 h
3	24 wt%	DISPEX A4040 3%	SC	55.8%	96.1%	1600°C PER 1 h
4	24 wt%	DISPEX A4040 3%	SC	55.3%	95.6%	1600°C PER 1 h
5	24 wt%	DISPEX A4040 3%	SC	55.3%	89.1%	1575°C PER 1 h
6	24 wt%	-	SC	52.5%	85.1%	1550°C PER 1 h
7	24 wt%	DISPEX A4040 3% E 300 ppm DOPANTE	SC	52.2%	83.7%	1550°C PER 1 h
8	24 wt%	DISPEX A4040 3% E 300 ppm DOPANTE	SC	52.3%	89.2%	1600°C PER 1 h
9	24 wt%	DISPEX A4040 3% E 300 ppm DOPANTE	SC	49.8%	85.1%	1550°C PER 1 h
10	24 wt%	DISPEX A4040 3% E 300 ppm DOPANTE	SC	52.3%	85.1%	1575°C PER 1 h
11	24 wt%	DISPEX A4040 3% E 500 ppm DOPANTE	SC	50.9%	85.6%	1575°C PER 1 h
12	24 wt%	DISPEX A4040 3% E 1000 ppm DOPANTE	SC	51.8%	80.3%	1575°C PER 1 h
13	24 wt%	DISPEX A4040 3% E PEG 400 3%	SC	48.8%	84.1%	1575°C PER 1 h

Tabella 15: Densità teoriche di alcuni campioni sinterizzati di γ -allumina.

DENSITÀ TEORICHE DEI PROVINI SINTERIZZATI: α -ALLUMINA						
CAMPIONE	TIPO DI NANO-SOSPENSIONE (IN PESO %)	DISPERDENTE / ADDITIVI (IN PESO %)	TECNICA DI FORMATURA	DENSITÀ ALLO STATO VERDE	DENSITÀ TEORICA	TEMPO E TEMPERATURA DI SINTERIZZAZIONE
1	24 %	-	SC	39.9%	87.9%	1550°C PER 1 h
2	24 %	-	PSC	36.2%	86.2%	1550°C PER 1 h
3	37.1 %	DOLAPIX 1%	SC	46.6%	87.1%	1550°C PER 1 h
4	37.1 %	DOLAPIX 1%	PSC	46.2%	88.1%	1550°C PER 1 h
5	37.1 %	DOLAPIX 1%	PSC	46.3%	87.5%	1550°C PER 1 h
6	33.1 %	DOLAPIX 1%	SC	42.5%	91.6%	1550°C PER 1 h
7	33.1 %	DOLAPIX 1%	SC	43.9%	91.5%	1550°C PER 1 h
8	33.1 %	DOLAPIX 1%	SC	41.6%	91.0%	1550°C PER 1 h
9	35%	DOLAPIX 0.5%	SC	38.8	68.3%	T1=1300°C (10°C/MIN) PER 0,1 min; T2:1150°C PER 20 ORE.
10	35%	DOLAPIX 0.5%	SC	39.3	72.8%	T1=1300°C (5°C/MIN) PER 0,1 min; T2:1150°C PER 20 ORE.
11	35%	DOLAPIX 1%	SC	41.8	79.1%	T1=1500°C CON STASI DI 0,1 min; T2:1350°C PER 20 ORE.

Tabella 16: Densità teoriche di alcuni campioni sinterizzati di α -allumina.

Discussione risultati sinterizzazione

Uno studio di Azar et al.³³⁰ ha raggiunto una densità teorica del 98% utilizzando una miscela di allumine di transizione (70:30; δ : γ) e raggiungendo una temperatura di sinterizzazione pari a 1700°C. Tali risultati sono sovrapponibili a quelli raggiunti dalla presente ricerca di dottorato nell'ambito della quale non sono stati superati i 1600°C (Tab. 15). Bisogna inoltre sottolineare che le particelle utilizzate nello studio di Azar (47nm), seppure siano confrontabili per diametro con quelle utilizzate in questa ricerca di Dottorato (50nm), erano dotate di una BET (Brunauer, Emmett and Teller - Area

aspecifica Superficiale) molto superiore ($35\text{m}^2/\text{g}$) e quindi di una reattività potenzialmente superiore durante la sinterizzazione. Come nella nostra ricerca, anche nel lavoro di Azar, la dispersione elettrostatica della sospensione tal quale era stata raggiunta utilizzando solo acido cloridrico. Il pH della sospensione era stato fissato ad un valore di 4.5. Questo studio ha dimostrato come lo slip casting permetta di ottenere, rispetto alla pressatura, una microstruttura in verde omogenea, priva di agglomerati e con una limitata porosità. Il raggiungimento di una temperatura di sinterizzazione di 1700°C ha però determinato la perdita della nanostruttura.

Le densità teoriche ottenute sinterizzando i provini di α -allumina (Tab. 16) sono invece leggermente inferiori a quelle riportate in letteratura³³¹ e tale risultato può essere spiegato con le basse densità che presentavano i campioni allo stato verde. In questo caso infatti il processo di sinterizzazione non è stato in grado di eliminare le ampie porosità dei campioni allo stato verde.

Bowen et al.³³² hanno ottenuto una densità dell'86% utilizzando una polvere con circa il 10% di semi di α -allumina. Al contrario le polveri che presentavano semi di α -allumina e che sono anche state sottoposte a 3 ore di *attrition milling*, hanno permesso di raggiungere densità dei sinterizzati oltre il 98%, ma con granulometrie nell'ordine di $1\text{ }\mu\text{m}$. Le sospensioni di γ -allumina che contenevano la magnesite come dopante e che erano state sottoposte ad *attrition milling*, hanno raggiunto densità e granulometrie simili, ma senza l'allungamento dei grani osservato in assenza del dopante. Nello studio di Bowen la sinterizzazione in due stadi della γ -allumina dopata ha permesso di raggiungere grani di dimensioni intorno a 600 nm .

Palmero et al.³³³ hanno valutato l'influenza di differenti *heating rate* ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ oppure $10^\circ\text{C}/\text{min}$) sulla microstruttura di provini allo stato verde prodotti utilizzando sospensioni a base di nano-allumine di transizione. Un *heating rate* più lento ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) porterebbe ad una riduzione significativa della temperatura di transizione di fase e sarebbe in grado di promuovere un riarrangiamento delle particelle più favorevole. In aggiunta un lento *heating rate* potrebbe prevenire lo sviluppo della struttura vermicolare che solitamente si viene a creare durante l'addensamento di un'allumina di transizione e consentirebbe di ottenere una microstruttura più omogenea nel materiale sinterizzato. Un *heating rate* più elevato determinerebbe invece la formazione di una struttura ricca di porosità e con una densità teorica finale più bassa. Nonostante il basso *heating rate* abbia permesso di raggiungere una microstruttura omogenea, la dimensione dei grani ha raggiunto circa $1.5\text{ }\mu\text{m}$. Nella presente ricerca di Dottorato, nei provini sinterizzati con i cicli di sinterizzazione che prevedevano heating-rate troppo rapidi, oppure temperature troppo basse, è stato possibile riscontrare la presenza di una struttura vermicolare come riportato nello studio della Palmero ed in

altri lavori. D'altra parte l'impiego di *heating rate* più lenti ha effettivamente provocato un aumento della dimensione dei grani superando quello che è il range nanometrico.

Kuskonmazin et al.³³⁴ sono riusciti a ottenere a granulometria di 200 nm ed una densità teorica del 98% operando una sinterizzazione a 1000°C per 1 minuto ed applicando contemporaneamente una pressione di 7 GPa.

Nordahl et al.³³⁵ hanno dimostrato che la presenza dell'1.25% in peso di semi di nucleazione (*seeds crystals*) di α -allumina è potenzialmente in grado di ridurre da 1600°C a 1400°C la temperatura di sinterizzazione in campioni realizzati per pressatura a secco. Tale temperatura ha permesso di ottenere una granulometria dell'allumina sinterizzata all'interno del range nanometrico.

Altri Autori hanno confermato l'importanza di piccole percentuali di α -allumina all'interno di sospensioni a base di allumina di transizione (γ , δ , θ). Kumagai et al.³³⁶ hanno dimostrato l'importanza del processo noto come "semina": la presenza di nanoparticelle della fase che si vuole ottenere ad alta temperatura facilita la trasformazione di fase delle altre che devono trasformarsi. Eliminando la fase di nucleazione, è necessaria meno energia per la trasformazione di fase che pertanto può verificarsi ad una temperatura più bassa. L'1.5% in peso di particelle di α -allumina con dimensioni 0.1 μm rappresenterebbe una concentrazione ottimale per ottenere la trasformazione da θ a α -allumina.

Bossert e Fidancevska³³⁷ hanno evidenziato che la struttura micro-vermicolare che si viene a costituire a 1500°C in assenza di semi di α -allumina è caratterizzata dalla presenza di porosità di 0.5-1.8 micron. Durante le trasformazioni di fase da $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (densità di 3,56 g/cm³) a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3.986 g/cm³) c'è una diminuzione del 10% nel volume specifico. Come risultato della riduzione del volume e della bassa densità di nucleazione reale ($10^8\text{-}10^{11}$ nuclei/cm³), durante la trasformazione, le colonie di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si allontanano dalla matrice e si sviluppa una microstruttura con morfologia vermicolare contenente molte porosità interconnesse. Tali porosità sono dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni finali dei grani. Per eliminare le porosità che caratterizzano la struttura vermicolare sono richieste temperature di sinterizzazione superiori a 1600°C.³³⁸

In letteratura sono state proposte altre strategie per contenere l'aumento delle dimensioni dei grani. L'applicazione di pressioni nell'ordine di 5-7 GPa e di una temperatura di sinterizzazione intorno a 500-700°C. L'applicazione di tale pressione infatti determina una diminuzione della temperatura della transizione di fase ed un aumento del tasso di nucleazione permettendo di mantenere la nanostruttura nel campione sinterizzato.³³⁹

Sulla base di questi risultati, gli Autori sottolineano che le nanoparticelle contenenti solo allumina di transizione possiedono una reattività troppo bassa per raggiungere

una completa sinterizzazione. Ma l'applicazione preliminare di un processo di *ball milling* (da 0.5h a 1.5h) su tali polveri si è dimostrato efficace nell'aumentare la BET delle particelle e la loro reattività durante la sinterizzazione.

Altri lavori presenti in letteratura hanno seguito un differente approccio. Bodišová et al.³⁴⁰ hanno ottenuto, aggiungendo 500ppm di MgO sotto forma di una nano-polvere di MgAl_2O_4 , densità superiori al 99% ed un contenimento della crescita dei grani sinterizzando una nano-allumina con una tecnica a due step. Altri Autori,³⁴¹ impiegando particelle di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ delle dimensioni di 200nm, hanno raggiunto un miglior controllo della granulometria media utilizzando una tecnica di sinterizzazione in due step senza l'utilizzo di dopanti.

Ottimi risultati sono stati ottenuti anche operando una sinterizzazione mediante microonde dei provini realizzati in allumina nanometrica.³⁴²

Per spiegare la variabilità di questi risultati bisogna considerare che esistono alcune caratteristiche delle polveri di partenza che possono significativamente influenzare la sinterizzabilità delle polveri ceramiche: l'area specifica superficiale (BET), la fase cristallina di partenza, la purezza chimica e la distribuzione granulometrica.³⁴³

Analisi al SEM dei campioni sinterizzati

Prima di sottoporre i campioni sinterizzati ad analisi al SEM è stata applicata la seguente procedura di preparazione:

1) Inclusioni dei campioni sinterizzati in una resina bicomponente autopolimerizzabile per inclusioni metallografiche (Technovit 4071, Heraeus Kulzer) utilizzando appositi stampi. I campioni sono stati fissati alla base dello stampo con del biadesivo perchè il campione non si spostasse durante il colaggio della resina. Ad indurimento completato della resina il biadesivo è stato rimosso accuratamente.

2) Lappatura dei campioni sinterizzati (Fig. 117 e 118).



Figura 117: Alcuni campioni a fine lappatura



Figura 118: Lappatrice

3) Attacco termico eseguito in un forno tubulare per evidenziare i bordi dei gani utilizzando una temperatura di 100°C più bassa rispetto alla temperatura di sinterizzazione.

L'heating rate utilizzato nel forno tubulare è stato:

- 1- da temperatura ambiente fino a 1300 °C: 10.8°C/min
- 2- da 1300°C a 1500°C: 2,5°C/min
- 3- stasi a 1500°C per 30 min
- 4- raffreddamento controllato fino a 100°C

Microstruttura dei provini sinterizzati

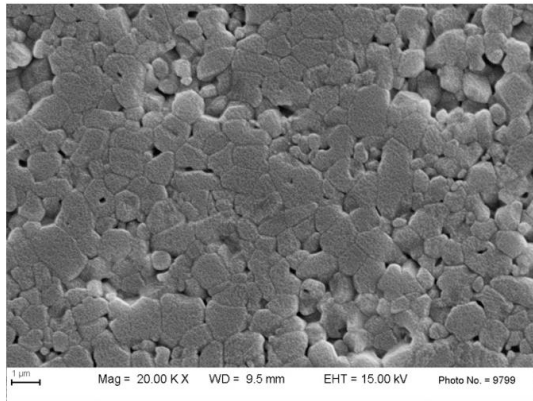
La microstruttura dei provini allo stato verde è stata valutata mediante SEM (microscopio elettronico a scansione, ZEISS EVO 40XWP, Germania).

Nel nostro caso la densità teorica è aumentata all'aumentare della temperatura di sinterizzazione. Questo comportamento è dovuto a causa della maggiore

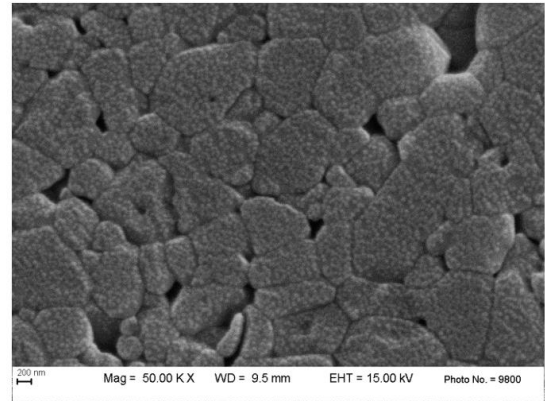
sinterizzazione che si verifica nel materiale. L'aumento della temperatura determina però un aumento della dimensione finale dei grani.

Alcune immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione, sono di seguito riportate.

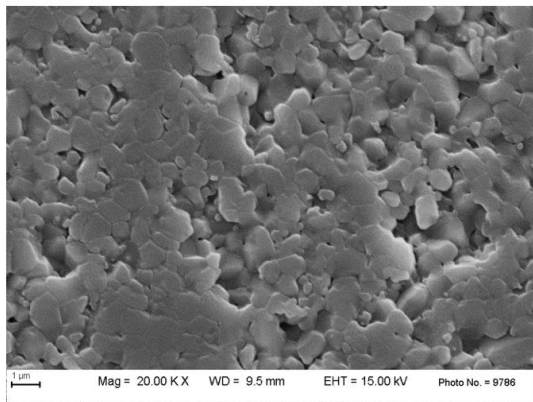
1600°C PER 1 ORA



1600°C PER 1 ORA



1600°C PER 2 ORE



1600°C PER 2 ORE

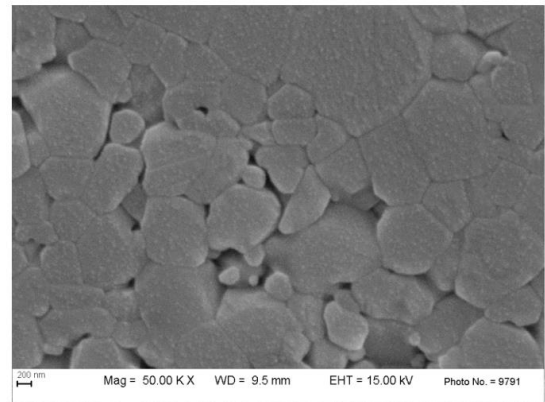


Figura 119: Immagini al SEM di due provini di γ allumina tal quale contenente Dispex A4040 al 3% in peso dopo sinterizzazione.

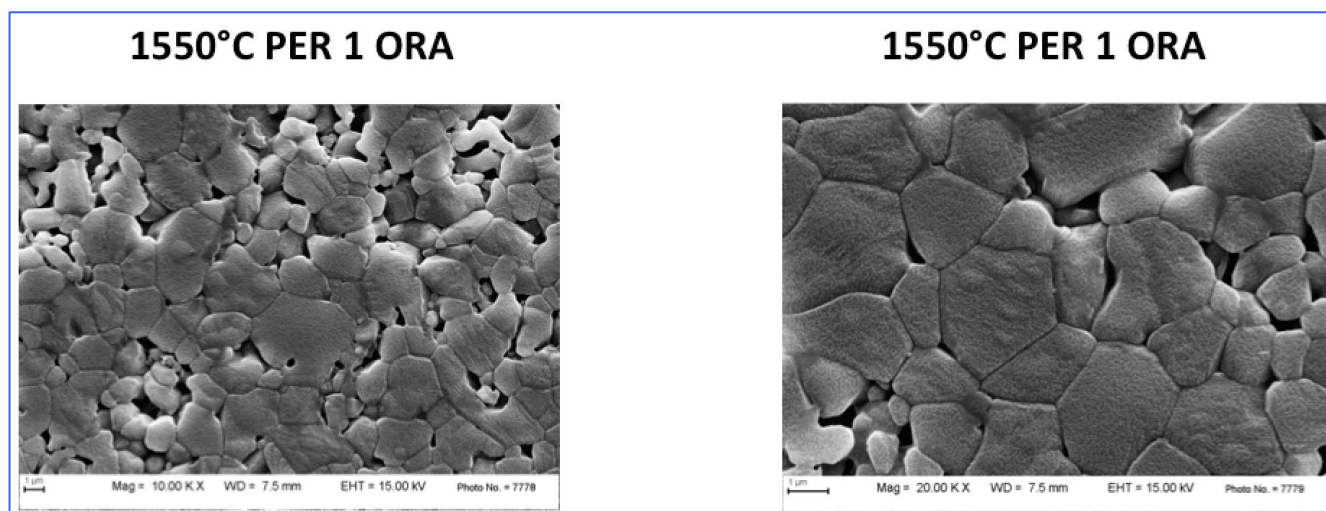


Figura 120: Immagini al SEM di un provino di α -allumina tal quale contenente Dolapix CE64 all'1% in peso dopo sinterizzazione.

Dall'analisi delle immagini al SEM è possibile fare alcune osservazioni. I provini prodotti mostrano grani di allumina di dimensioni al di fuori del range nanometrico e forme abbastanza eterogenee (Fig. 119 e 120). I grani non presentano un orientamento equiassico ed è presente una distribuita porosità intergranulare. La presenza di porosità intra-granulare appare evidente nei campioni realizzati con la sospensione a base di α -allumina (Fig. 120). La granulometria dei campioni realizzati con l' α -allumina appare superiore a quella dei campioni realizzati con la γ -allumina. Tale risultato può essere imputabile alla presenza di un maggior numero di agglomerati nei campioni realizzati con la sospensione di α -allumina. Diversi fattori hanno quindi inciso in modo significativo sulla dimensione finale dei grani: la pre-esistenza di aggregati, la distribuzione granulometrica e le temperature di sinterizzazione hanno certamente influenzato il risultato.

Mayo³⁴⁴ ha sottolineato che la dimensione finale dei grani è correlata alla dimensione degli agglomerati all'inizio della sinterizzazione. Maggiore è la dimensione degli agglomerati, maggiore è la temperatura di sinterizzazione necessaria per eliminare le grandi porosità inter-agglomerati.

A loro volta temperature elevate promuovono la crescita del grano a tal punto che la granulometria può facilmente aumentare fino a raggiungere le dimensioni dell'agglomerato stesso. I singoli agglomerati si comportano come "siti di nucleazione". I grani crescono rapidamente all'interno degli agglomerati, soprattutto durante le fasi iniziali della sinterizzazione, a causa di una barriera di energia richiesta relativamente bassa.

Chen e Wang³⁴⁵ hanno sviluppato una tecnica di sinterizzazione senza pressione per sinterizzare i materiali ceramici nanostrutturati.

Il processo consiste in due fasi: nella prima fase viene raggiunta una temperatura più elevata (T1) che viene mantenuta per un breve periodo di tempo; la temperatura viene poi abbassata alla temperatura T2 che viene mantenuta per un periodo di tempo prolungato. Di conseguenza, il materiale può essere sinterizzato per raggiungere densità elevate con una crescita minima dei grani. Se la temperatura inferiore fosse applicata all'inizio della sinterizzazione, la densificazione completa non sarebbe possibile. La soppressione della crescita del grano si ottiene sfruttando la differenza di cinetica tra diffusione al bordo del grano e migrazione al bordo del grano. La crescita del grano richiede la migrazione al bordo del grano, che richiede un'energia di attivazione più alta della diffusione al bordo del grano. Pertanto bisogna raggiungere una temperatura sufficientemente elevata per superare gli ostacoli energetici e per innescare i fenomeni di diffusione ai bordi dei grani, ma abbastanza bassa per ostacolare la migrazione ai bordi dei grani; in questo modo la densificazione procederà per diffusione senza innescare una crescita significativa dei grani.

Per polveri di dimensioni micrometriche, la crescita del grano nelle fasi iniziali della sinterizzazione è trascurabile. Per le nano particelle, tuttavia, tale crescita è sufficiente a far perdere al materiale la nanostruttura.³⁴⁶

L'applicazione di una sinterizzazione in due step per l'allumina è comunque oggetto di discussioni, dal momento che, alcuni lavori,³⁴⁷ mostrano che l'energia di attivazione per innescare il processo di densificazione dell'allumina è comunque superiore a quella richiesta indurre la crescita dei grani. Nella presente ricerca di Dottorato i cicli di sinterizzazione in due step sono stati testati solamente sui campioni realizzati con le sospensioni di α -allumina. Tali campioni avevano raggiunto delle densità in verde basse e, per tale motivo, non è stato possibile riscontrare un miglioramento delle densità teoriche applicando questa tecnica. Probabilmente, utilizzando tale tecnica di sinterizzazione sui provini con densità in verde elevate (cioè quelli realizzati con la γ -allumina e con il DispexA4040), sarebbe stato possibile ottenere un miglioramento della microstruttura dei provini sinterizzati.

Alcuni Autori³⁴⁸ hanno valutato l'effetto della sinterizzazione in due stati su provini di allumina submicronica (150nm) ottenuti utilizzando metodi di formatura diversi (pressatura a secco e per via umida) ed hanno confrontato i risultati con quelli ottenuti con una sinterizzazione convenzionale in uno step singolo.

I provini preparati per via umida sinterizzavano più velocemente e a temperature inferiori rispetto a quelli preparati mediante pressatura a secco. Ciononostante, la densificazione più rapida è stata accompagnata anche da una crescita più veloce del grano e quindi, in termini di traiettorie di sinterizzazione, entrambe le tecniche di

formatura determinavano a fine processo gli stessi risultati. Al termine della sinterizzazione in due stadi non si raggiungeva una microstruttura più fine. Indipendentemente dalla temperatura di stasi nella seconda fase, sono state osservate traiettorie di sinterizzazione uguali a quelle dei campioni sinterizzati in un ciclo unico.

Nel primo step della sinterizzazione in due fasi è necessario ottenere un campione che presenti porosità chiuse. Questi pori infatti possono essere riempiti finché i fenomeni di diffusione ai bordi dei grani lo permettono, anche se il network di particelle è congelato come accade durante la seconda fase di sinterizzazione. Chen et al.,³⁴⁹ per l'ittria, hanno trovato che deve essere raggiunta una densità superiore al 75% durante la prima fase per ottenere l'eliminazione delle porosità residue durante la seconda fase della sinterizzazione. Li e Ye³⁵⁰ invece riportano un significativo aumento della densità finale di polveri nanometriche di allumina (10nm) nella seconda fase soltanto nei campioni che avevano raggiunto almeno l'82% dopo la prima fase.

Ciò conferma ancora una volta che il raggiungimento di una certa densità relativa non è sempre un indicatore adeguato per stabilire se la porosità residua può essere o meno eliminata nella seconda fase del processo di sinterizzazione. Per materiali diversi, o anche per gli stessi materiali con diversa granulometria oppure con una diversa microstruttura allo stato verde, possono essere richieste densità relative minime differenti dopo il primo step, per raggiungere la dimensione critica dei pori. I metodi di formatura possono influenzare la dimensione iniziale e la distribuzione dei pori nel provino in verde e pertanto possono influenzare la microstruttura che si svilupperà sia nel primo che nel secondo stadio della sinterizzazione.

Analisi di immagine per stabilire la dimensione media dei grani dei provini sinterizzati

Alcune immagini al SEM dei campioni sinterizzati sono state sottoposte ad analisi di immagine con un software annesso al microscopio ottico (Leica Application Suite, Leica Microsystems) per stabilire la dimensione dei grani minima, media e massima raggiunta. I risultati dell'analisi sono contenuti nelle figure sottostanti (Fig. 121,122,123 e 124).

L'analisi evidenzia un aumento delle dimensioni dei grani, soprattutto per i campioni realizzati con la tecnica del PSC, sia con l' α che con la γ -allumina. Inoltre si può notare come la granulometria più bassa sia stata raggiunta nei campioni prodotti con la sospensione di γ -allumina per SC. Tale risultato è stato probabilmente determinato

dalla maggiore stabilità della sospensione di γ -allumina di partenza e, di conseguenza, dalla maggiore densità ed omogeneità strutturale dei campioni allo stato verde.

A livello microstrutturale non è stato possibile trovare una correlazione tra la tecnica di formatura (PSC o SC) e la forma dei grani.

La distribuzione dei grani di allumina non appare equiassica. Questi dati confermano i risultati che si potevano apprezzare vedendo le immagini al SEM non elaborate.

La granulometria media è intorno a circa 500 nm solo per i campioni realizzati con la γ -allumina per slip casting mentre con l' α -allumina, indipendentemente dalla tecnica di formatura, la granulometria media raggiunge circa 1 μ m. Le alte temperature raggiunte durante la sinterizzazione dei provini possono spiegare questi risultati.

Report LAS Image Analysis



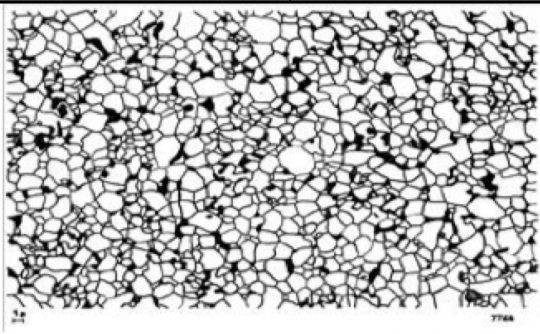
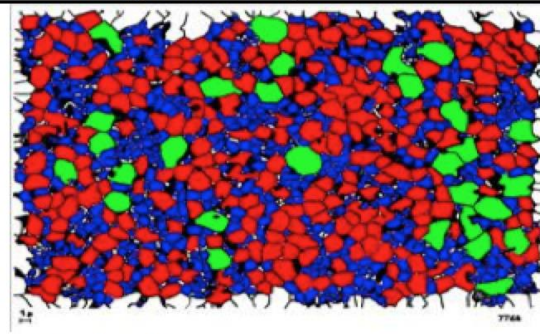
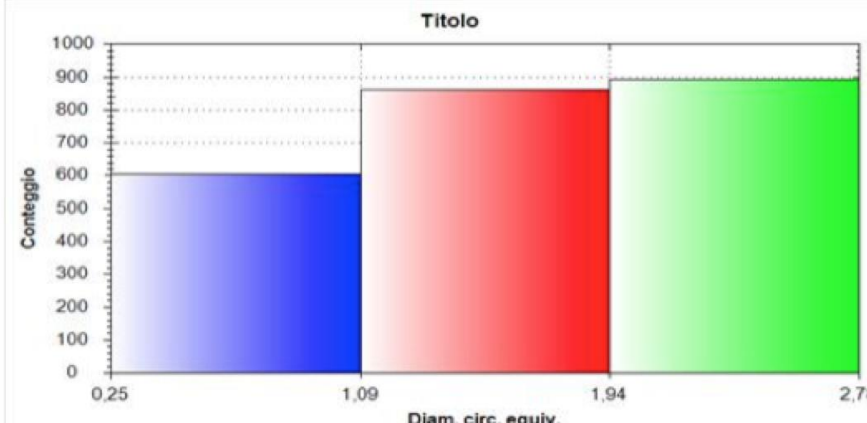
Progetto	PhD Arena		
Campione	PSC3		
Risultati			
Data Analisi:		Calibrazione:	1 pixel = 0,019 Microns
		Area Analizzata:	1256,45858
Immagine Originale:		Immagine Elaborata:	
			
PSC3 16-1-14 5000XSEZ DIS - Copy.tif			
			
Media (µm)	0,938		
Minimo (µm)	0,246		
Massimo (µm)	2,781		
Dev std (µm)	0,462	Approvato da:	

Figura 121: Analisi della dimensione dei grani relativa ad un campione prodotto per PSC utilizzando una sospensione tal quale al 24% in peso di α -allumina.

Report LAS Image Analysis



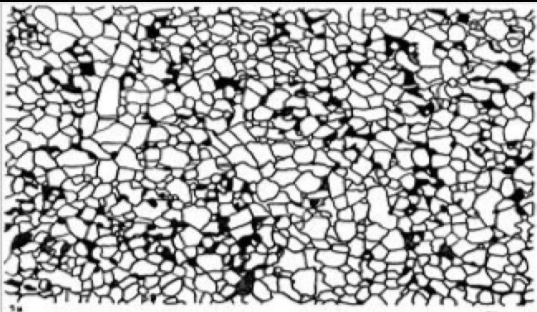
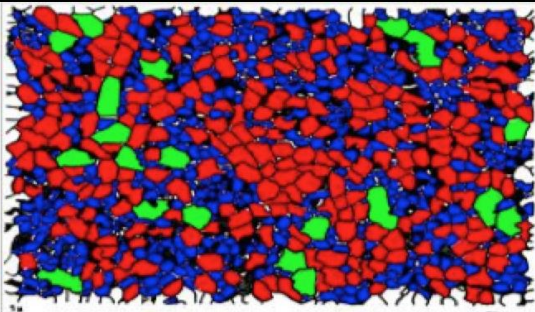
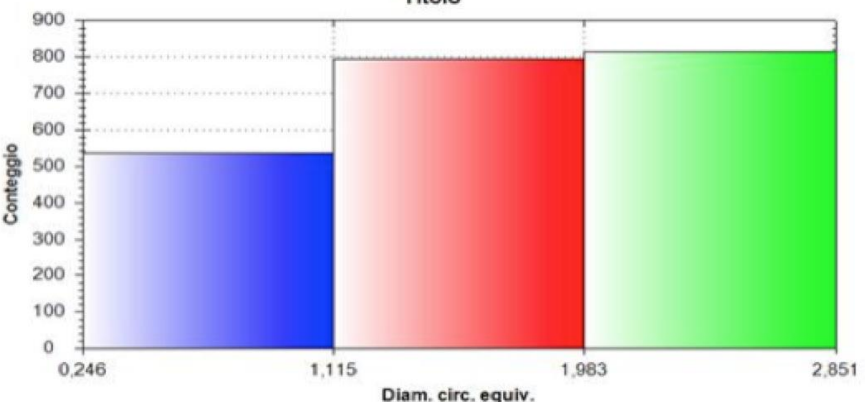
Progetto	PhD Arena		
Campione	PSC1		
Risultati			
Data Analisi:		Calibrazione:	1 pixel = 0,019 Microns
		Area Analizzata:	1256,45858
Immagine Originale:		Immagine Elaborata:	
			
PSC1 15-5-14 5000XSEZ DIS - Copy.tif			
<div><p>Titolo</p><p>Conteggio</p><p>Diam. circ. equiv.</p></div>			
Media (µm)	0,986		
Minimo (µm)	0,246		
Massimo (µm)	2,851		
Dev std (µm)	0,440	Approvato da:	

Figura 122: Analisi della dimensione dei grani relativa ad un campione prodotto per PSC utilizzando una sospensione concentrata al 37.1% in peso di α -allumina.

Report LAS Image Analysis



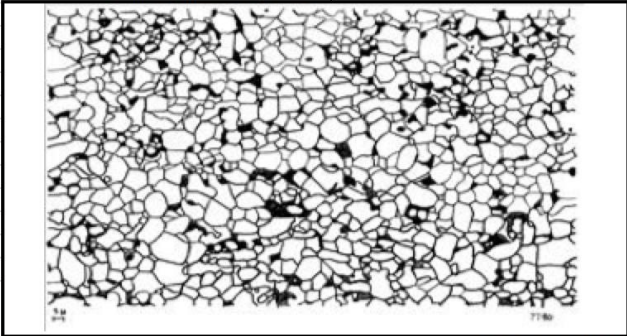
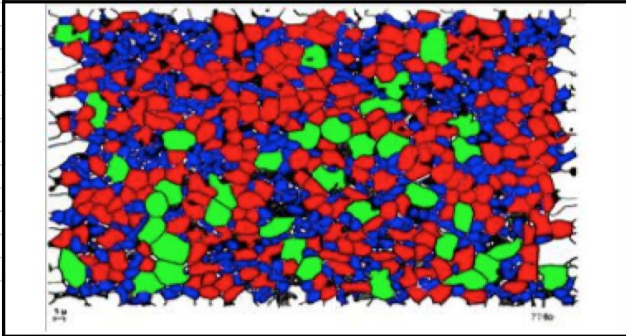
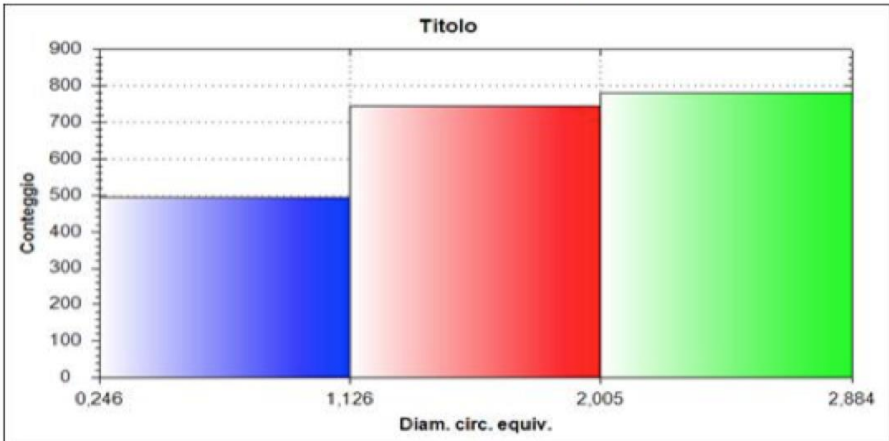
Progetto	PhD Arena		
Campione	SC A		
Risultati			
Data Analisi:		Calibrazione:	1 pixel = 0,019 Microns
		Area Analizzata:	1256,45858
Immagine Originale:		Immagine Elaborata:	
			
SC A 5000XSEZ DIS - Copy.tif			
			
Media (µm)	1,029		
Minimo (µm)	0,246		
Massimo (µm)	2,884		
Dev std (µm)	0,489	Approvato da:	

Figura 123: Analisi della dimensione dei grani relativa ad un campione prodotto per SC utilizzando una sospensione concentrata al 33.1% in peso di α -allumina.

Report LAS Image Analysis



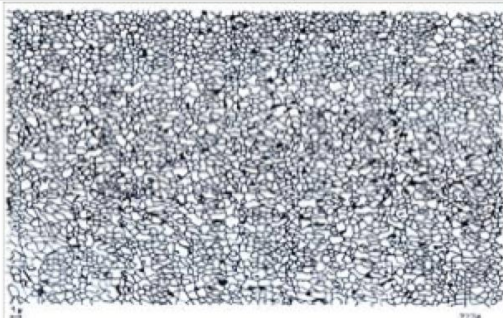
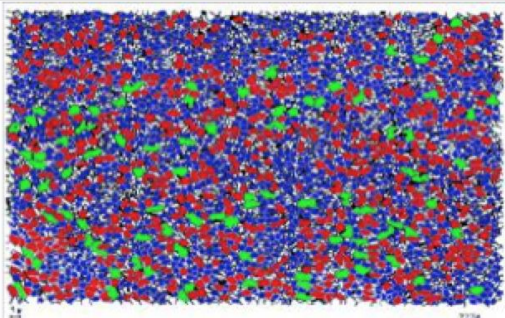
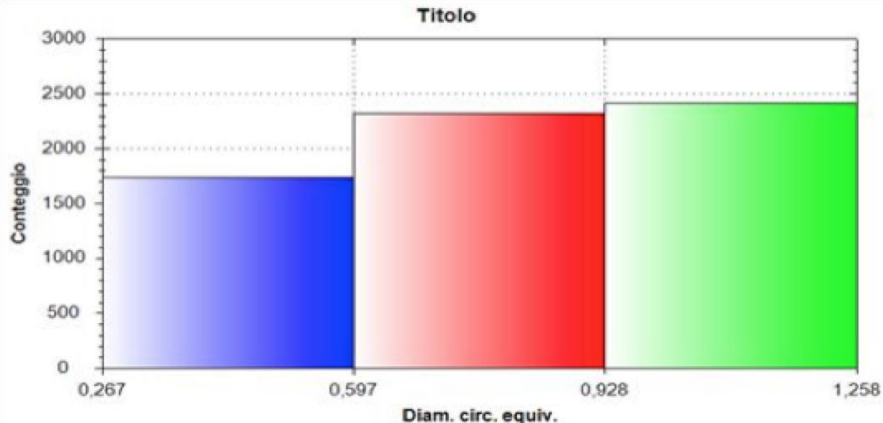
Progetto	PhD Arena		
Campione	SC 9		
Risultati			
Data Analisi:		Calibrazione:	1 pixel = 0,021 Microns
		Area Analizzata:	1625,113281
Immagine Originale:		Immagine Elaborata:	
			
SC9 5000XSEZ		DIS 2 - Copy.tif	
<div><p>Titolo</p><p>Conteggio</p><p>Diam. circ. equiv.</p></div>			
Media (µm)	0,521		
Minimo (µm)	0,267		
Massimo (µm)	1,258		
Dev std (µm)	0,181	Approvato da:	

Figura 124: Analisi della dimensione dei grani relativa ad un campione prodotto per PSC utilizzando una sospensione tal quale al 24% in peso di γ -allumina.

Caratterizzazione meccanica: Determinazione della durezza Vickers e della tenacità a frattura

I campioni che hanno raggiunto una densità teorica superiore al 95% sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica per valutare durezza e tenacità a frattura.

Lo strumento utilizzato per i test di durezza è un microdurometro modello 3212, Zwick (D), dotato di indentatore Vickers. E' possibile lavorare con carichi da 50 grammi a 30 kg. Tale strumento è stato impiegato per calcolare la durezza dei campioni e per determinare la tenacità a frattura mediante il metodo dell'indentazione Vickers.

Le norme ISO 6507 prevedono che la prova possa essere applicata a diversi carichi uniformati compresi tra i 48 ed i 980 N.

I principali vantaggi della misurazione della durezza con il metodo Vickers sono:

- 1) possibilità di essere utilizzata per materiali duri
- 2) le impronte residue, essendo molto piccole, consentono di testare provini finiti.

I campioni nanostrutturati di Al_2O_3 sono stati sottoposti a prove di microdurezza Vickers che prevedono l'utilizzo di un penetratore piramidale di diamante a base quadrata, con angolo al vertice di 136° ed elevata finitura superficiale.

Il valore di durezza Vickers che si ricava dalle prove è definito come rapporto tra il carico applicato P , espresso in Newton, e l'area totale delle quattro superfici S dell'impronta.

I materiali sinterizzati sono stati sottoposti ad una serie di test per determinarne la durezza di Vickers (H_V) e per determinare la tenacità (K_{Ic}) che è stata calcolata con la formula proposta da Niihara.³⁵¹

La formula proposta da Niihara è la seguente:

$$K_{Ic} = 0.067 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0,4} H_V \alpha^{0,5} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,5}$$

Dove

K_{Ic} = Tenacità a frattura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

H_V = Durezza Vickers (MPa)

E = Modulo di Young (MPa)

c = Dimensione della cricca (μm)

a = Metà della lunghezza media della diagonale (μm)

α = dipende dalla geometria del penetratore e, nel caso di quelli di tipo Vickers, il suo valore è 2.

I valori di HV sono stati calcolati tramite il durometro Vickers. Sono state effettuate, per ogni campione, tre prove applicando carichi di 5, 10 e 20kg per un tempo di 15 secondi. Le impronte residue sono quindi state analizzate al termine delle prove attraverso un microscopio ottico stereografico (200×) e la lunghezza delle cricche è stata misurata tramite un apposito software annesso al microscopio.

PROPRIETÀ	VALORE	DEVIATION STANDARD	UNITÀ DI MISURA
MODULO ELASTICO	275	-	GPa
DUREZZA HV	1384	85.5	Kg/mm ²
DUREZZA HV	13.6	0.8	GPa
TENACITÀ NIIHARA	6.1	1.2	MPa·m ^{1/2}

Figura 125: Risultati di durezza Vickers e tenacità a frattura

Il sistema di restauri in allumina Procera AllCeram è costituito da un'allumina pura al 99.5% dopata con 500 ppm di MgO. Una revisione di Raigrodsky³⁵² riporta per questo sistema una tenacità di 4.8 MPa·m^{1/2} mentre Ban³⁵³ riporta un valore compreso tra 3.84 e 4.48 MPa·m^{1/2}. Un lavoro di Anusavice et al.³⁵⁴ riporta i seguenti valori per l'allumina per uso dentale: modulo elastico 300 GPa, durezza Vickers 1175 (VHN- Vickers Hardness Number: 11.5 GPa) e tenacità di 3.5 MPa·m^{1/2}. Un lavoro di Gallas et al.³⁵⁵ riporta invece un modulo di elasticità di circa 250 GPa per un'allumina nanostrutturata. Il valore di 275 GPa rappresenta quindi la media tra i valori riportati in letteratura per un'allumina micrometrica ed una nanometrica.

Se paragoniamo i dati sopracitati con quelli ottenuti in questo lavoro di ricerca (Fig. 125) possiamo notare come i provini realizzati presentino una durezza ed una tenacità più elevata rispetto ai prodotti commerciali attualmente disponibili.

Tra le possibili cause dell'aumento della tenacità del materiale, possiamo ipotizzare che la cricca, nel corso della propagazione, possa incontrare alcuni grani più piccoli che sono rimasti circondati da grani più grandi determinando un cambiamento della modalità di propagazione della frattura che passa da intergranulare a transgranulare. Questo cambiamento potrebbe aver determinato una tenacizzazione del materiale in quanto la resistenza alla propagazione della frattura è maggiore all'interno dei grani, rispetto alle zone intergranulari.

Alcuni Autori³⁵⁶ invece riportano che per l'allumina una riduzione della dimensione media dei grani può determinare un miglioramento della tenacità a frattura del 20-25% anche in presenza di una frattura intergranulare.

La bassa tenacità dell'allumina prodotta per il campo dentale rappresenta ad oggi una delle principali cause di fallimento dei restauri dentali.³⁵⁷

La resistenza alla fatica e la tenacità alla frattura delle ceramiche policristalline a base di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono influenzate dalle dimensioni dei grani e dalla purezza del materiale. Un aumento della granulometria media infatti non solo diminuisce le proprietà meccaniche ma determina anche una minor resistenza alla fatica del materiale quando viene esposto ai fluidi biologici.^{358,359}

L'acqua è infatti in grado di promuovere la propagazione subcritica delle fratture sia nei cristalli singoli di Al_2O_3 ³⁶⁰ che nell'allumina policristallina.³⁶¹ Anche la purezza del materiale rappresenta un aspetto importante in quanto la propagazione subcritica delle cricche si verifica preferenzialmente lungo i bordi del grano o in regioni che contengono impurezze segregate a livello dei bordi del grano.³⁶²

Notevoli progressi in termini di resistenza all'usura³⁶³ e di proprietà meccaniche sono stati raggiunti nel corso degli ultimi dieci anni con la riduzione della granulometria al di sotto di 1 μm .³⁶⁴ In questa ricerca di Dottorato è stato evidenziato che, anche una dimensione media dei grani intorno ai 500 nm, seppure fuori dal range nanometrico, può permettere di migliorare alcune proprietà dell'allumina.

8. Conclusioni

Sulla base dell'attività di ricerca svolta durante il presente dottorato, possono essere tratte alcune conclusioni.

Lo Slip Casting può rappresentare una tecnica di formatura alternativa alla pressatura isostatica a freddo (*CIP - Cool Isostatic Pressing*) o a caldo (*HIP- Hot Isostatic Pressing*) per la produzione di componenti ceramiche nanostrutturate per applicazioni dentali.

La tecnica del Pressure Slip Casting, pur avendo consentito di produrre campioni dotati di uno spessore più elevato, non ha permesso di ottenere un miglioramento delle densità in verde ed un miglioramento della microstruttura rispetto allo Slip Casting.

A tale risultato possono aver contribuito i lunghi tempi richiesti per l'assemblaggio della pressa utilizzata per il Pressure Slip Casting che possono aver determinato la formazione di agglomerati nella sospensione che si trovava ferma nella camera dello strumento in attesa di iniziare il ciclo. L'utilizzo di una pressa dotata di un sistema di dispersione della sospensione avrebbe potuto permettere un miglioramento dei risultati. Un'altra ipotesi che potrebbe giustificare le densità più basse ottenute con la tecnica del Pressure Slip Casting è che l'applicazione della pressione durante il processo di colaggio, riducendo il tempo a disposizione delle nanoparticelle per raggiungere un impaccamento ottimale, ostacolerebbe la formazione di un provino in verde dotato di elevata densità.

Le migliori densità in verde, densità del sinterizzato e dimensione media dei grani sono state ottenute con le sospensioni di γ -allumina per slip casting. Questo risultato è stato probabilmente determinato dalla maggiore stabilità e dal migliore comportamento reologico delle sospensioni di partenza di γ -allumina rispetto a quelle di α -allumina.

Nel corso della ricerca di Dottorato sono stati testati diversi tipi di disperdenti, in diverse concentrazioni, sia sulle sospensioni di α -allumina che di γ -allumina. Questo ci ha permesso di fornire una possibile matrice per l'industria ceramica nel campo delle nanosospensioni. Le densità più elevate sono state raggiunte utilizzando una sospensione di γ -allumina con il Dispex A4040 al 3% in peso. I campioni realizzati con questa sospensione, partendo da una densità in verde intorno al 57%, hanno raggiunto una densità teorica intorno al 96%.

Questo risultato suggerisce come, anche partendo da allumine di transizione, sia potenzialmente possibile ottenere un'alta densità dei campioni sinterizzati.

Le sospensioni a base di α -allumina hanno permesso di raggiungere una densità in verde intorno al 46% ed una densità teorica del sinterizzato intorno al 91%.

Ulteriori perfezionamenti del processo di sinterizzazione convenzionale sono necessari per migliorare le densità teoriche e la microstruttura del prodotto finito. In particolare,

l'utilizzo di temperature di sinterizzazione più basse oppure l'impiego di tecniche di sinterizzazione più performanti (come l'utilizzo delle microonde oppure di sinterizzazioni condotte in presenza di pressioni elevate) potrebbero consentire di preservare la nanostruttura del materiale.

La tenacità e la durezza dei materiali prodotti, pur non avendo raggiunto una completa densificazione, risultano comunque superiori a quelle dell'allumina dentale attualmente in commercio. Questo risultato conferma le potenzialità dei materiali ceramici avanzati realizzati partendo da nanosospensioni.

Ringraziamenti

Il mio primo ringraziamento va al mio relatore, la Professoressa Maria Chiara Bignozzi, che mi ha dato l'opportunità di sviluppare e migliorare questa ricerca di Dottorato.

Un altro ringraziamento va alla Dott.ssa Francesca Prete ed alla Dott.ssa Elisa Rambaldi che mi hanno insegnato ad organizzare l'attività di ricerca.

Un ringraziamento va anche all'Ing. Sandra Fazio, all'Ing. Barbara Mazzanti, alla Dott.ssa Adelia Albertazzi, alla Dott.ssa Giuliana Bonvicini e al Dott. Arturo Salomoni per il supporto tecnico-scientifico.

Non posso poi dimenticare di ringraziare coloro che ho avuto sempre fianco a fianco nel corso della mia attività di laboratorio e che hanno costituito un insostituibile aiuto: il Dott. Giovanni Ridolfi, il Sig. Stefano Degli Esposti ed il Sig. Daniele Naldi.

E un grande grazie a tutte le altre persone che lavorano al Centro Ceramico di Bologna e che ho avuto la fortuna di conoscere in questi anni di Dottorato.

Inoltre ringrazio il Dott. Leonardo Rettighieri e l'azienda TEC STAR S.r.l per aver fornito le nanosospensioni utilizzate nella presente ricerca e per il supporto tecnico fornito.

Infine voglio ringraziare il Professor Roberto Scotti ed il Dott. Carlo Monaco che alcuni anni fa mi spinsero ad intraprendere questo lungo percorso.

Bibliografia

- ¹ Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. "Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives". J Prosthet Dent. 1996;75(1):18-32.
- ² Wildgoose DG, Johnson A, Winstanley RB. "Glass/ceramic/refractory techniques, their development and introduction into dentistry: A historical literature review". J Prosthet Dent 2004; 91:136-34.
- ³ Ernsmere JB. "Porcelain dental work". Br J Dent Sci. 1900;43:547.
- ⁴ Anusavice K. J. "Phillips' Science of Dental Materials" Elsevier Health Sciences;2003:660-663.
- ⁵ Sakaguchi R.L., Powers J.M. "Craig's restorative dental materials" Elsevier Mosby. Thirteenth Edition 2012: 254-255.
- ⁶ ISO6862. "Dentistry-ceramic materials". Geneva: International Organization for Standardization; 2008.
- ⁷ Anusavice KJ. "Phillips' Science of Dental Materials". Saunders. Eleventh edition 2003:664-666.
- ⁸ Brodbelt RH, O'Brien WJ, Fan PL. "Translucency of dental porcelains" J Dent Res 1980;59:70-5.
- ⁹ Baldissara P, Ciocca L, Valandro FL, Scotti R. "Translucency of zirconia copings made with different CAD/CAM systems". Prosthet Dent. 2010;104:6-12.
- ¹⁰ Giordano R., McLaren E. "Ceramics Overview: Classification by Microstructure and Processing Methods" Compendium 2010;31:682-697.
- ¹¹ Shenoy A, Shenoy N. "Dental ceramics: An update" J Conserv Dent 2010;13:195-203.
- ¹² Kelly JR. "Ceramics in restorative and prosthetic dentistry" Annu Rev Mater Sci 1997;27:443-468.
- ¹³ Chang JC, Hart DA, Estey AW, Chan JT. "Tensile bond strengths of five luting agents to two CAD-CAM restorative materials and enamel". J Prosthet Dent 2003;90:18-23.
- ¹⁴ Malament KA "The Cast Glass-Ceramic Crown. Perspectives in Dental Ceramics" Proceedings of the Fourth International Symposium on Ceramics. Chicago. Quintessence Publ Co, Inc. 1988:331-342.
- ¹⁵ Giordano RA, Pelletier L, Campbell S, Pober R. "Flexural strength of an infused ceramic, glass ceramic, and feldspathic porcelain" J Prosthet Dent. 1995;73:411-8.
- ¹⁶ Anusavice, K.J. "Degradability of dental ceramics" Adv Dent Res. 1992;6:82-9.
- ¹⁷ Fasbinder DJ. "Restorative material options for CAD/CAM restorations". Compend Contin Educ Dent 2002;23:911-6,918.
- ¹⁸ Apel E., Deubener J., Bernard A., Höland M., Müller R., Kappert H., Rheinberger V., Höland W. "Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics". J Mech Behav Biomed Mater. 2008;1:313-25.

-
- ¹⁹Kelly JR., Benetti P. "Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice" *Australian Dental Journal* 2011;56(1 Suppl):84–96.
- ²⁰Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation IPS Empress CAD; November 2006:1-10.
- ²¹Shenoy A, Shenoy N. "Dental ceramics: An update" *J Conserv Dent* 2010;13:195-203.
- ²²Culp L, McLaren EA. "Lithium disilicate: the restorative material of multiple options" *Compend Contin Educ Dent* 2010;31:716-20,722,724-5.
- ²³Xiao-ping L, Jie-mo T, Yun-long Z, Ling W. "Strength and fracture toughness of MgO-modified glass infiltrated alumina for CAD/CAM" *Dent Mater* 2002;18:216-20.
- ²⁴Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ironside J. "Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia" *Int J Prosthodont*. 2002;15:339-46.
- ²⁵Seghi RR, Sorensen JA. "Relative flexural strength of six new ceramic materials" *Int J Prosthodont*. 1995;8:239-46.
- ²⁶Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ironside J. "Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia" *Int J Prosthodont*. 2002;15:339-46.
- ²⁷Christel P, Meunier A, Dorlot J-M et al. "Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopaedic surgery. Bioceramics: material characteristics versus in vivo behavior". *Ann NY Acad Sci* 1988;523:234-56.
- ²⁸De Boever JA, Mc Call VD, Golden S, Ash MM. "Functional occlusal forces: an investigation by telemetry" *J Prosthet Dent* 1978;40:326-333.
- ²⁹Scott HG "Phase relationships in the zirconia-yttria system". *Journal of Materials Science* 1975;10:1527-1535.
- ³⁰Denry IL, Holloway JA. "Microstructural and crystallographic surface changes after grinding zirconia-based dental ceramics". *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006;76(2):440-8.
- ³¹Kelly JR, Denry I. "Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview". *Dent Mater*. 2008;24(3):289-98.
- ³²Piconi C, Maccauro G. "Zirconia as a ceramic biomaterial". *Biomaterials*. 1999;20:1-25.
- ³³Rieth PH, Reed JS, Naumann AW. "Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained yttria-stabilised zirconia". *Bull Am Ceram Soc* 1976;55:717.
- ³⁴Gupta TK, Bechtold JH, Kuznickie RC, Cadoff LH, Rossing BR. "Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia". *J Mater Sci* 1978;13:1464.
- ³⁵Raigrodski A.J. "Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: A review of the literature" *J Prosthet Dent* 2004;92:557-62.
- ³⁶Denry I, Kelly JR. "State of the art of zirconia for dental applications". *Dent Mater*. 2008;24:299-307.
- ³⁷Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics". *J Am Ceram Soc* 2000;83:461–87.

-
- ³⁸ Hallmann L, Mehl A, Ulmer P, Reusser E, Stadler J, Zenobi R, Stawarczyk B, Ozcan M, Hämmerle CH. "The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia". *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012;100(2):447-56.
- ³⁹ Denry I, Kelly JR. "Emerging ceramic-based materials for dentistry". *J Dent Res*. 2014 ;93(12):1235-42.
- ⁴⁰ Luthardt RG, Holzhueter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. "CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia" *Dent Mater* 2004;20:655-62.
- ⁴¹ Suttor D, Bunke K, Hoescheler S, Hauptmann H, Hertlein G. "LAVA--the system for all-ceramic ZrO₂ crown and bridge frameworks" *Int J Comput Dent*. 2001;4:195-206.
- ⁴² Chevalier J., B. Cales, J. M. Drouin, "Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;82:2150–4.
- ⁴³ X. Guo, "Hydrothermal Degradation Mechanism of Tetragonal Zirconia," *J. Mater. Sci.*, 2001;36:3737–44.
- ⁴⁴ Lange F. F., Dunlop G. L., Davis B. I. "Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C". *J Am Cer Soc* 1986;69:237–240.
- ⁴⁵ Yoshimura M., Noma T., Kawabata K., Sōmiya S. "Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP". *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering* 1990:396-398.
- ⁴⁶ Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. "The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends." *J Am Ceram Soc* 2009;92:1901–20.
- ⁴⁷ R. C. Garvie "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals." *J. Phys. Chem.* 1978;82, 218–24.
- ⁴⁸ Munoz-Saldana, J., Balmori-Ramirez, H., Jaramillo-Vigueras, D., Iga, T.; Schneider, G. A. "Mechanical properties and low-temperature aging of tetragonal zirconia polycrystals processed by hot isostatic pressing" *J Mat Res* 2003;18:2415-2426.
- ⁴⁹ Hallmann L, Ulmer P., Reusser E., Louvel M., Hämmerlea C.H.F. "Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia." *Journal of the European Ceramic Society* 2012;32: 4091–4104.
- ⁵⁰ Istruzioni d'uso IPS e.max ZirCAD. Anno 2010. Pagina 25.
- ⁵¹ Denry IL, Peacock JJ, Holloway JA. "Effect of heat treatment after accelerated aging on phase transformation in 3Y-TZP". *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2010;93:236-243.
- ⁵² Sun T, Zhou S, Lai R, Liu R, Ma S, Zhou Z, Longquan S. "Load-bearing capacity and the recommended thickness of dental monolithic zirconia single crowns". *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014;35:93-101.
- ⁵³ Shen J., Kosmac T. "Advanced Ceramics for Dentistry" Butterworth-Heinemann(Ed.1) 2013:353-354.

-
- ⁵⁴ He LH. , Purton D., Swain M. "A novel polymer infiltrated ceramic for dental simulation" *J Mater Sci: Mater Med* 2011;22:1639–1643.
- ⁵⁵ Coldea A., Swain MV., Thiel N. "Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials" *Dent Mater.* 2013;29:419-26.
- ⁵⁶ Koller M, Arnetzl GV, Holly L, Arnetzl G. "Lava ultimate resin nano ceramic for CAD/CAM: customization case study". *Int J Comput Dent* 2012;15:159–164.
- ⁵⁷ Denry I, Kelly JR. "Emerging ceramic-based materials for dentistry." *J Dent Res.* 2014 ;93(12):1235-42.
- ⁵⁸ Zimmermann M, Mehl A, Reich S. "New CAD/CAM materials and blocks for chairside procedures". *Int J Comput Dent.* 2013;16:173-81.
- ⁵⁹ Granell-Ruiz M, Fons-Font A, Labaig-Rueda C, Martínez-González A, Román-Rodríguez JL, Solá-Ruiz MF. "A clinical longitudinal study 323 porcelain laminate veneers. Period of study from 3 to 11 years." *Med Oral Patol Oral Cir Bucal.* 2010;15(3):e531-7.
- ⁶⁰ Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. "Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review". *J Prosthet Dent.* 2007;98:389-404.
- ⁶¹ Fasbinder DJ "Materials for chairside CAD/CAM restorations" *Compend Contin Educ Dent.* 2010;31(9):702-4, 706, 708-9.
- ⁶² Santos MJ, Mondelli RF, Navarro MF, Francischone CE, Rubo JH, Santos GC Jr. "Clinical evaluation of ceramic inlays and onlays fabricated with two systems: five-year follow-up". *Oper Dent.* 2013;38(1):3-11.
- ⁶³ Fradeani M, Redemagni M. "An 11-year clinical evaluation of leucite-reinforced glass-ceramic crowns: a retrospective study". *Quintessence Int.* 2002;33(7):503-10.
- ⁶⁴ Ivoclar Vivadent. "IPS e.max Lithium Disilicate: The Future of All-Ceramic Dentistry—Material Science, Practical Applications, Keys to Success". Amherst, N.Y.: Ivoclar Vivadent; 2009:1–15.
- ⁶⁵ Kern M, Sasse M, Wolfart S. "Ten-year outcome of three-unit fixed dental prostheses made from monolithic lithium disilicate ceramic". *J Am Dent Assoc.* 2012;143(3):234-40.
- ⁶⁶ Gehrt M, Wolfart S, Rafai N, Reich S, Edelhoff D. "Clinical results of lithium-disilicate crowns after up to 9 years of service". *Clin Oral Investig.* 2013;17(1):275-84.
- ⁶⁷ Sorensen JA, Knode H, Torres TJ. "In-Ceram all-ceramic bridge technology". *Quintessence Dent Technol* 1992;15:41-6.
- ⁶⁸ Vult von Steyern P. "All-ceramic fixed partial dentures. Studies on aluminum oxide- and zirconium dioxide-based ceramic systems". *Swed Dent J Suppl.* 2005;(173):1-69.
- ⁶⁹ Rinke S, Tsigaras A, Huels A, Roediger M. An 18-year retrospective evaluation of glass-infiltrated alumina crowns. *Quintessence Int.* 2011;42:625-33.
- ⁷⁰ Raigrodski A J, Chiche G J, Swift E J Jr. "All-ceramic fixed partial dentures, Part III: clinical studies". *J Esthet Restor Dent* 2002;14:313-319.

-
- ⁷¹ Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. "Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations." *Br Dent J.* 2008;204:505-11.
- ⁷² Wassermann A, Kaiser M, Strub JR. "Clinical long-term results of VITA In-Ceram Classic crowns and fixed partial dentures: A systematic literature review". *Int J Prosthodont.* 2006;19:355-63.
- ⁷³ Bindl A, Mörmann WH. An up to 5-year clinical evaluation of posterior in-ceram CAD/CAM core crowns. *Int J Prosthodont.* 2002;15:451-6.
- ⁷⁴ Zitzmann NU, Galindo ML, Hagmann E, Marinello CP. "Clinical evaluation of Procera AllCeram crowns in the anterior and posterior regions". *Int J Prosthodont* 2007;20:239-241.
- ⁷⁵ Fradeani M, D'Amelio M, Redemagni M, Corrado M. "Five-year follow-up with Procera all-ceramic crowns". *Quintessence Int.* 2005;36(2):105-13.
- ⁷⁶ Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. "Clinical trials in zirconia: a systematic review". *J Oral Rehabil.* 2010;37:641-52.
- ⁷⁷ Örtorp A, Kihl ML, Carlsson GE. "A 3-year retrospective and clinical follow-up study of zirconia single crowns performed in a private practice". *J Dent.* 2009;37:731–736.
- ⁷⁸ Geurtsen W. "Biocompatibility of dental casting alloys" *Crit Rev Oral Biol Med.* 2002;13(1):71-84.
- ⁷⁹ Siddiqi A, Payne AGT, De Silva RK, Duncan WJ. "Titanium allergy: Could it affect dental implant integration?" *Clin. Oral Implant. Res.* 2011;22:673–680.
- ⁸⁰ Lugowski SJ, Smith DC, McHugh AD, Van Loon JC. "Release of metal-ions from dental implant materials in vivo determination of Al, Co, Cr, Mo, Ni, V, and Ti in organ tissue". *J.Biomed. Mater. Res.* 1991;25:1443–1458.
- ⁸¹ Smith DC, Lugowski S, McHugh A, Deporter D, Watson PA, Chipman M. "Systemic metal ion levels in dental implant patients". *Int. J. Oral Maxillofac. Implant.* 1997;12: 828–834.
- ⁸² Finet B, Weber G, Cloots R. "Titanium release from dental implants: An in vivo study on sheep". *Mater. Lett.* 2000;43:159–165.
- ⁸³ Dorr LD, Bloebaum R, Emmanuel J, Meldrum R. "Histologic, biochemical, and ion analysis of tissue and fluids retrieved during total hip-arthroplasty". *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1990;261:82–95.
- ⁸⁴ Jacobs JJ, Urban RM, Hallab NJ, Skipor AK, Fischer A, Wimmer MA. "Metal-on-metal bearing surfaces". *J. Am. Acad. Orthop. Surg.* 2009;17:69–76.
- ⁸⁵ Webster T.J.; Siegel R.W.; Bizios R. "Design and evaluation of nanophase alumina for orthopaedic/dental applications" *Nanostructured Materials* 1999;12:983-986.
- ⁸⁶ Karlsson M, Pålsgård E, Wilshaw PR, Di Silvio L. "Initial in vitro interaction of osteoblasts with nano-porous alumina" *Biomaterials.* 2003;24:3039-46.

-
- ⁸⁷ Balasundarama G., Webster T.J. "A perspective on nanophase materials for orthopedic implant applications" J. Mater. Chem. 2006;16:3737-3745.
- ⁸⁸ Webster T.J., Siegel R.W., Bizios R. "Enhanced Surface and Mechanical Properties of Nanophase Ceramics to Achieve Orthopaedic/Dental Implant Efficacy" Key Engineering Materials 2000;192-195:321-324.
- ⁸⁹ International Organization for Standardization: ISO FDIS 6872:Dental ceramic. Geneva 2007.
- ⁹⁰ Zetterqvist, L., Anneroth, G., Nordenram, A., Wroblewski, R. "X-ray microanalytical and morphological observations of the interface region between ceramic implant and bone". Clin Oral Impl Res 1995;6:104–113.
- ⁹¹ Anneroth, G., Ericsson, A.R., Zetterqvist, L.: "Tissue integration of Al₂O₃-ceramic dental implants (Frialit) – a case report." Swed Dent J 1990;14:63–70.
- ⁹² Anusavice K.J. "Degradability of dental ceramics". Adv Dent Res 1992;6:82–89.
- ⁹³ Levin I, Brandon. D "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences". J Am Ceram Soc 1998;81(8):1995–2012.
- ⁹⁴ Nakano, K. "Alumina powders and their prices". Bull. Ceram. Soc. Jpn 2001;36: 248–253.
- ⁹⁵ W.F. Smith. "Principles of Materials Science and Engineering", Seconda edizione, 1990, McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- ⁹⁶ Teng X., Liu H., Huang C., "Effect of Al₂O₃ particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics" Materials Science and Eng. 2007; 452–453:545-551.
- ⁹⁷ Tambas T., Z. Erkmén E., Özgen S. "Improvement on the Slip Casting of Bayer-Processed Alumina" American Ceramic Society Bulletin 2007;86: 9201-9213.
- ⁹⁸ Morrell, R. "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics." London: Her Majesty's Stationery Office. 1987:255.
- ⁹⁹ Dörre, E., Hübner, H. "Alumina - Processing, Properties and Applications". Berlin: Springer-Verlag. 1984: 1 - 267.
- ¹⁰⁰ Lynch, J. F. "Engineering property data on selected ceramics. Aluminum Oxide". Ohio: Battelle Columbus Laboratories. 1981:Vol 3:45.
- ¹⁰¹ Oliver W. C. , Pharr G. M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments" J Mater Res 1992;7:1564-1583.
- ¹⁰² French R. H. "Electronic Band Structure of Al₂O₃ with Comparison to ALON and AlN" J. Am. Ceram. Soc. 1990;73:477-489.
- ¹⁰³ Levin I, Brandon. D "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences". J Am Ceram Soc 1998;81(8):1995–2012.

-
- ¹⁰⁴ Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. "New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion", *Catal Today* 1999;47(1-4):51-71.
- ¹⁰⁵ Sandhaus S. "Nouveaux aspects de l'implantologie". Paris: Julien Prelat; 1969.
- ¹⁰⁶ Andersson M, Oden A. "A new all-ceramic crown. A dense sintered, high-purity alumina coping with porcelain". *Acta Odontol Scand* 1993;51:59–64.
- ¹⁰⁷ Wagner WC, Chu TM. "Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics" *J Prosthet Dent* 1996;76:140-4.
- ¹⁰⁸ Swartz ML. "Ceramic brackets". *J Clin Orthod*, 1988;22:82-88.
- ¹⁰⁹ Kusy RP. "Morphology of polycrystalline alumina brackets and its relationship to fracture toughness and strength" *Angle Orthod*, 1988;58:197-203.
- ¹¹⁰ Schulte W and Heimke G. "The Tübinger immediate implant". *Quintessenz*, 1976; 27:17-23.
- ¹¹¹ Berge TI and Grønningsaeter AG. "Survival of single crystal sapphire implants supporting mandibular overdentures". *Clin Oral Implants Res*, 2000; 11:154-162.
- ¹¹² Andreiotelli M, Wenz HJ, Kohal RJ. "Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review". *Clin Oral Implants Res*. 2009 Sep;20 Suppl 4:32-47.
- ¹¹³ Andersson M., Oden A. "A new all-ceramic crown. A dense-sintered, high-purity alumina coping with porcelain". *Acta Odontol Scand* 1993;1:59-64.
- ¹¹⁴ Ferber MK, Brown SD. "Subcritical crack growth in dense alumina exposed to physiological media". *J Am Ceram Soc* 1980;63:424–9.
- ¹¹⁵ Ritter J. E., Greenlee D. C., Palmaer R. A., Hench L. L. "Use of fracture mechanics theory in lifetime predictions for alumina and bioglass-coated alumina" *J. Biomed. Mater. Res.* 1979;13:251–263.
- ¹¹⁶ Hench L. L., Ethridge E. C. "Biomaterials An Interfacial Approach, in Biophysics and Bioengineering" 1982;Vol. 4, Academic Press, Inc., New York.
- ¹¹⁷ Wiederhorn S. M. "Fracture of Ceramics" National Bureau of Standards Special Publication 1969;303:217–241.
- ¹¹⁸ Evans A. G. "A method for evaluating the time-dependent failure characteristics of brittle materials – and its application to polycrystalline alumina" *J. Mater. Sci.* 1992;7:1137–1146.
- ¹¹⁹ Krell A., Pippel E., Woltersdorf J., Burger W. "Subcritical crack growth in Al₂O₃ with submicron grain size" *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003;23:81–89.
- ¹²⁰ Krell A. "Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina" *Mater. Sci. Eng. A*, 1996;209:156–163.
- ¹²¹ Krell A., Blank P. "The influence of shaping method on the grain size

dependence of strength in dense submicrometre alumina" J. Eur. Ceram. Soc. 1996;16:1189-1200.

¹²² Bowen P, Carry C. "From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides". Powder Technol 2002;128(2–3):248–55.

¹²³ A. G. Evans, "Structural Reliability, A Processing Dependent. Phenomenon," J. Am. Ceram. Soc, 1982;65[3]:127-137.

¹²⁴ William F. Smith e Javad Hashem "Scienza e tecnologia dei materiali" 3/ed. McGraw-Hill. Pagine 464-465.

¹²⁵ R.P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom". In: H.D. Gilbert, Editor, Miniaturization, Reinhold Publishing Corporation, 282–296, New York, 1961.

¹²⁶ <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>

¹²⁷ K.R. Jayadevan, T.Y. Tseng "Oxide nanoparticles" Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2004;8:333-376.

¹²⁸ Siegel, R.W. "Cluster assembled nanophase materials" Annu. Rev. Mater. Sci.,1991;21,559–578.

¹²⁹ McWilliams A. "Full Report: Advanced Ceramics and Nanoceramic Powders". BCC Research. Chapter 8: Nanoscale Ceramic Powder. Mar 2016.

¹³⁰ Cottrino S, Jorand Y, Adrien J, Olagnon C. "Spray-drying of highly concentrated nano alumina dispersions" Powder Technology 2013 237:586–593.

¹³¹ Naglieri V., Gutknecht D., Garnier V., Palmero P, Chevalier J, Montanaro L. "Optimized Slurries for Spray Drying: Different Approaches to Obtain Homogeneous and Deformable Alumina-Zirconia Granules" Materials 2013;6(11):5382-5397.

¹³² Nieto M. I., Tallón C., Moreno R. "Synthesis of Gamma-Alumina Nanoparticles by Freeze Drying", Advances in Science and Technology 2006;45:223-230

¹³³ Suchanek W. L. "Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α -Al₂O₃) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms". Journal of the American Ceramic Society 2010;93: 399–412.

¹³⁴ Ghanizadeh S, Bao X, Vaidhyanathan B, Binner J. "Synthesis of nano [alpha]-alumina powders using hydrothermal and precipitation routes: a comparative study". Ceramics International 2014 40 (1. Part B), pp.1311-1319.

¹³⁵ Masoumeh Tabatabaee, Naser Saberi "A Simple Method for Synthesis of γ -Aluminum Oxide Nanostructure Using PEG as a Neutral Surfactant" Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat. 2012;1:253-256

¹³⁶ M. Shojaie-Bahaabad, E. Taheri-Nassaj "Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method". Materials Letters 62, 3364–3366, 2008.

¹³⁷ Lecerf N, Mathur S., Shen H, Veith M., Hüfner S "Chemical vapour and sol-gel synthesis of nanocomposite and ceramics using metal organic precursor". Scripta mater. 2001;44:2157–2160.

-
- ¹³⁸ Ghosh N.N, Pramanik P "Synthesis of nano-sized ceramic powders using precipitated silica in aqueous sol-gel method" *Nanostructured materials*, 1997; 8 (8): 1041-1045.
- ¹³⁹ Kamil F, Hubiter K.A., Abed T.K., Al-Amiery A.A. "Synthesis of Aluminum and Titanium Oxides Nanoparticles via Sol-Gel Method: Optimization for the Minimum Size" *Journal of Nanoscience and Technology* 2016;2(1):37–39.
- ¹⁴⁰ Shojaie-Bahaabad M., Taheri-Nassaj E. " Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method" *Materials Letters* 2008;62:3364–3366.
- ¹⁴¹ Wang Z.L., Liu Y.,Zhang Z. "Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials", 2003, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 1–25.
- ¹⁴² Yeadon M., Yang J.C, Ghaly M., Olynick D. L., Averbach R. S., Gibson J. M. "Sintering of sputtered copper nanoparticles on (001) copper substrates" *Nanophase and Nanocomposite Materials* 11 (ed. Komarneni, S., Parker, J.C., and Wollenberger, H.J.), MRS, Pittsburgh, PA, 1997, pp. 179–184.
- ¹⁴³ Hinklin, T., Toury, B., Gervais, C., Babonneau, F., Gislason, J.J., Morton, R.W., Laine, R.M. "Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Metalloorganic and Inorganic Alumina Sources in the Production of Nanoalumina Powders" *Chemistry of Materials* 2004;16:21-30.
- ¹⁴⁴ Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Zhao X.L "Novel synthesis of Al₂O₃ nano-particles by flame spray pyrolysis" *Journal of Materials Processing Technology* 2006;178:270–273.
- ¹⁴⁵ Kammler H. K., Mädler L., Pratsinis, S. E."Flame Synthesis of Nanoparticles" *Chem. Eng. Technol.* 2001;24:583–596.
- ¹⁴⁶ D'Amato R., Falconieri M, Gagliardi S., Popovici E., Serra E., Terranova G., Borsella E. "Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013;104:461-469.
- ¹⁴⁷ Borsella E., Botti S., Martelli S. "Nanopowders from gas-phase laser driven reactions: characteristics and applications" *Mat. Sci. Forum* 1997; Vols. 235-238: 261-266.
- ¹⁴⁸ Kruis F.E, Fissan H, Peled A."Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review" *Journal of Aerosol Science* 1998;29;511-535.
- ¹⁴⁹ Cain M., Morrell R. "Nanostructured ceramics: a review of their potential" *Applied Organometallic Chemistry* 2001;15:321–330.
- ¹⁵⁰ Damestani Y., Reynolds C. L., Szu J.,Hsu M. S., Kodera Y., Binder D. K., Park B. H., Garay J.E.,Rao Masaru P., Aguilar G. "Transparent Nanocrystalline Ytria-Stabilized-Zirconia Calvarium Prosthesis" *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 2013;9:1135-1138.
- ¹⁵¹ Dubok V. A.,Lashneva V. V. "New materials and processes for improvement of hip prostheses" *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 2011;49:575-580.

-
- ¹⁵² Lewandowska M., Siejka-Kulczyk J., Andrzejczuk M., Kurzydłowski K. J. "Nanomaterials in Dental Applications" *Solid State Phenomena* 2008;140:133-140.
- ¹⁵³ Kelly JR, Nishimura I, Campbell S. "Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives." *J Prosthet Dent* 1996;75:18-32.
- ¹⁵⁴ Brodbelt RH, O'Brien WJ, Fan PL. "Translucency of dental porcelains". *J Dent Res* 1980;59:70-5.
- ¹⁵⁵ Casolco S. R., Xu J., Garay J. E. "Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors." *Scripta Materialia* 2008;58:516-519.
- ¹⁵⁶ Wang Y, Huang H, Gao L, Zhang F "Investigation of a new 3Y-stabilized zirconia with an improved optical property for applications as a dental ceramic. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2011;12:473-476.
- ¹⁵⁷ Jiang L, Liao Y, Wan Q, Li W. "Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic". *J Mater Sci Mater Med*. 2011;22:2429-35.
- ¹⁵⁸ Jiang L, Liao Y, Li W., Wan Q, Zhao Y. "Influence of alumina addition on the optical property of zirconia/alumina composite dental ceramics" *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2011;26:690-695.
- ¹⁵⁹ Krell A, Hutzler T, Klimke J. "Transmission Physics and Consequences for Materials Selection, Manufacturing, and Applications[J]". *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009;29:207–221.
- ¹⁶⁰ Wang Q, Zhang MZ, Sun LN, Hu CW, Cao C.B "Application of Tetragonal Nano-Zirconia in Ceramic Teeth" *Applied Mechanics and Materials* 2012;217-219:235-238.
- ¹⁶¹ Christel P, Meunier A., Heller M, Torre J.P., Peille C.N. "Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia" *J Biomed Mater Res* 1989;23:45–61.
- ¹⁶² Denry I, Kelly JR. "State of the art of zirconia for dental applications". *Dent Mater.* 2008;24:299-307.
- ¹⁶³ Heuer, A.H.; Claussen, N.; Kriven, W.M.; Ruhle, M. "Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices". *J. Am. Ceram. Soc.* 1982;65:642–650
- ¹⁶⁴ Cottom BA, Mayo MJ. "Fracture toughness of nanocrystalline ZrO_2 –3mol% Y_2O_3 determined by Vickers indentation". *Scripta Mater* 1996;34:809–14.
- ¹⁶⁵ Silva C.P., Santos C., Moreira Silva C.R. "Mechanical Properties of Nanostructured Zirconia" *Materials Science Forum* 2010;660-661:757-761.
- ¹⁶⁶ Dos Santos C., Santos F.A., Nelson Elias C. "Properties of Nanostructured 3Y-TZP Blocks Used for CAD/CAM Dental Restoration" *Key Engineering Materials* 2008;396-398:603-606.
- ¹⁶⁷ Mukaeda L. E.; Robin A.; Santos C.; Taguchi S. P.; Machado J. P. B.; Borges Jr. L. A.

“Effect of pH and Fluoride on Behavior of Dental ZrO₂ Ceramics in Artificial Saliva”
Materials Science Forum Vols. 2010;660-661:879-884.

¹⁶⁸ Siarampi E, Kontonasaki E, Papadopoulou L, Kantiranis N, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Koidis P. “Flexural strength and the probability of failure of cold isostatic pressed zirconia core ceramics” J Prosthet Dent. 2012;108:84-95.

¹⁶⁹ Sirota V. V.,É. S. Gevorkyan,M. G. Kovaleva,V. V. Ivanisenko “Structure And Properties Of Nanoporous Ceramic Al₂O₃ Obtained By Isostatic Pressing” Glass and Ceramics 2013;69:342-345.

¹⁷⁰ HY Park, MF Kilicaslan, Hong SJ "Densification behavior analysis of ZrO₂ nanopowders for dental applications compacted by magnetic pulsed compaction" Materials Chemistry and Physics 2013;141:208-215.

¹⁷¹ Perko S., Dakskobler A., Kosmac T. “The densification and strength of porous Y-TZP materials with a bimodalparticle size distribution for dental applications” Journal of the European Ceramic Society 2012;32:2633–2639.

¹⁷² Perko S., Dakskobler A., Kosmac T. “High-Performance Porous Nanostructured Ceramics” J. Am. Ceram. Soc., 2010;93:2499–2502.

¹⁷³ Jingru Y. “Dental artificial implant structure” Espacenet;Bibliographic data: CN201743790 (U) — 2011-02-16.

¹⁷⁴ Yan J-R. “Fine nano ceramic dental implant” Espacenet; Bibliographic data: TW201036596 (A) — 2010-10-16.

¹⁷⁵ 廖运茂, 李伟, 赵永旗 “Method for preparing dental colored nano-zirconia” CN 101926732 A.

¹⁷⁶ Mukaeda L. E., Taguchi S. P., Robin A., Izario H. J.,Salazar F. S., Santos C. “Degradation of Y₂O₃ -stabilized ZrO₂ ceramics in artificial saliva: ICP analysis of dissolved Y³⁺ and Zr⁴⁺ ions” Materials Science Forum 2012;727-728:1136-1141.

¹⁷⁷ William F. Smith e Javad Hashem "Scienza e tecnologia dei materiali" 3/ed. McGraw-Hill. Pagine 484-486.

¹⁷⁸ Ban S. “Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations” Japanese Dental Science Review 2008;44:3-21.

¹⁷⁹ Marro F.G., Mestra A., M. Anglada “Contact damage in a Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite” Journal of the European Ceramic Society 2011;31:2189–2197.

¹⁸⁰ Tanaka K., Tamura J., Kawanabe K., Nawa M., Oka M., Uchida M., Kokubo T., Nakamura T.

“Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite as a bearing material in total joint replacement.” J Biomed Mater Res. 2002;63:262-70.

-
- ¹⁸¹ Ban S., Nawa M., Suehiro Y., Nakanishi H. "Mechanical Properties of Zirconia/Alumina Nano-Composite after Soaking in Various Water-Based Conditions" *Key Engineering Materials* 2006;309-311:1219-1222.
- ¹⁸² Lugh V, Sergo V. "Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry." *Dent Mater.* 2010 Aug;26(8):807-20.
- ¹⁸³ Nawa M., Bamba N., Sekinob T., Niiharab K. "The effect of TiO₂ addition on strengthening and toughening in intragranular type 12Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites" *Journal of the European Ceramic Society* 1998;18:209-219.
- ¹⁸⁴ Nawa M., Nakamoto S., Sekinob T., Niiharab K. "Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania" *Ceramics International* 1998;24:497-506.
- ¹⁸⁵ Nawa M., Yamada K., Kurizoe N. "Effect of the t-m transformation morphology and stress distribution around the crack path on the measured toughness of zirconia ceramics: A case study on Ce-TZP/Alumina nanocomposite." *Journal of the European Ceramic Society* 2013;33:521-529.
- ¹⁸⁶ Chevalier J., Gremillard L. "Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years" *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:1245-1255.
- ¹⁸⁷ Swain MV. "Toughening mechanisms for ceramics". *Mater Forum* 1989;13:237-53.
- ¹⁸⁸ Omori S, Komada W, Yoshida K, Miura H. "Effect of thickness of zirconia-ceramic crown frameworks on strength and fracture pattern." *Dent Mater J.* 2013;32:189-94.
- ¹⁸⁹ Tanaka K, Tamura J, Kawanabe K, Nawa M, Uchida M, Kokubo T, Nakamura T. "Phase stability after aging and its influence on pin-on-disk wear properties of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and conventional Y-TZP". *J Biomed Mater Res A.* 2003;67:200-7.
- ¹⁹⁰ Tanaka K, Tamura J, Kawanabe K, Nawa M, Uchida M, Kokubo T, Nakamura T. "Phase stability after aging and its influence on pin-on-disk wear properties of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and conventional Y-TZP". *J Biomed Mater Res A.* 2003;67:200-7.
- ¹⁹¹ Li C., Liu Z., Liu G., Ding Y. "Experimental Investigations of Mechanical Characteristics and Tribological Mechanisms of Nanometric Zirconia Dental Ceramics" *The Open Materials Science Journal* 2011;5:178-183.
- ¹⁹² Ban S, Sato H, Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. "Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives". *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2008;87:492-8.
- ¹⁹³ Ban S., Sugiyama M., Suzuki T., Yoshiwara K., Kawai T., Kono H. "Effect of coloring on the mechanical properties of dental zirconia" *J. Med. Biol. Eng., In Press Uncorrected Proof*, Available online 23 Apr 2013
- ¹⁹⁴ Takano T, Tasaka A, Yoshinari M, Sakurai K. "Fatigue strength of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite with different surfaces". *J Dent Res.* 2012;91:800-4.

-
- ¹⁹⁵ Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. "Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics". *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004;71(2):381-6.
- ¹⁹⁶ Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N & Marion L. "The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic." *Dental Materials* 1999;15:426-433.
- ¹⁹⁷ Sato H, Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S. "Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment." *Dent Mater J*. 2008;27(3):408-14.
- ¹⁹⁸ Philipp A, Fischer J, Hämmerle CH, Sailer I. "Novel ceria-stabilized tetragonal zirconia/alumina nanocomposite as framework material for posterior fixed dental prostheses: preliminary results of a prospective case series at 1 year of function." *Quintessence Int*. 2010;41:313-9.
- ¹⁹⁹ Okuda Y., Noda M., Kono H., Miyamoto M., Sato H., Ban S. "Radio-opacity of core materials for all-ceramic restorations" *Dental Materials Journal* 2010; 29(1): 35–40.
- ²⁰⁰ Kuempel E.D, Geraci C.L, Schulte P.A "Risk Assessment and Risk Management of Nanomaterials in the Workplace: Translating Research to Practice" *Ann. Occup. Hyg*. 2012;56:491–505.
- ²⁰¹ Yokel, MacPhail "Engineered nanomaterials: exposures, hazards, and risk prevention" *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 2011,6:1-27.
- ²⁰² INAIL "L'esposizione a nanomateriali ingegnerizzati e gli effetti sulla salute e sicurezza nei luoghi di lavoro" 2010, Italia.
- ²⁰³ Lange F. F. "Powder processing science and technology for increased reliability" *J. Am. Ceram. Soc* 1989;72(1):3-15.
- ²⁰⁴ Ducker W. A., Xu Z., Clarke D. R., Israelachvili J. N. "Forces between alumina surfaces in salt solutions: Non-DLVO Forces and the implications for colloidal processing" *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77(2):437-43.
- ²⁰⁵ Liu D. M. "Rheology of aqueous suspensions containing highly concentrated nano-sized zirconia powders", *Journal of Materials Science Letters* 1998;17:1883-1885.
- ²⁰⁶ Chang J. C., Lange F.F., Pearson D. S. "Viscosity and yield stress of alumina slurries containing large concentrations of electrolyte," *Journal of the American Ceramic Society* 1994;77(1):19-26.
- ²⁰⁷ Franks G. V., Lange F. F. " Plastic to brittle transition of saturated, alumina powder compacts" *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;79(12):3161-68.
- ²⁰⁸ Derjaguin, B. "A theory of interaction of particles in presence of electric double-layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems" *Acta Phys. Chim.* 1939;10, 333-346.

-
- ²⁰⁹ Derjaguin B., Landau L. D. "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes" *Acta Phys. Chim.* 1941;14:633-662.
- ²¹⁰ Hunter R.J, Ottewill R. H., Rowell R. L. "Zeta Potential in Colloid Science" Principles and Applications, 1981.
- ²¹¹ Pugh R. J., Bergstrom L. "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing". Marcel Dekker, New York, 1994.
- ²¹² Woods M. E., Krieger I. M. "Rheological studies on dispersions of uniform colloidal sphere" *Journal of Colloid and Interface Science* 1970, 34(1):91-99.
- ²¹³ Bowen P., Carry C., Luxembourg D., Hoffmann H. "Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas" *Powder Technol.* 2005;157:100-107.
- ²¹⁴ Mewis J., Spaul A.J.B., "Rheology of concentrated dispersions", *Advanced in Colloidal and Interface Science* 1976;6:173-200.
- ²¹⁵ "Corso viscosimetria" Urai, Assago (MI)
www.urai.it/ftp/app/viscosimetria/corso/corso.pdf.
- ²¹⁶ Galassi C., Gardini D. "Reologia, Colloidi E Sospensioni Ceramiche" 2006 CNR Edizioni.
- ²¹⁷ Gebhard S. "A practical approach to rheology and rheometry" *Haake* 1994;14-15.
- ²¹⁸ Gebhard S. "A practical approach to rheology and rheometry" *Haake* 1994;16.
- ²¹⁹ Gebhard S. "A practical approach to rheology and rheometry" *Haake* 1994;17-20.
- ²²⁰ Jeffrey D.J., Acrivos A. "The Rheological Properties of Suspensions of Rigid Particles", *AIChE Journal* 1976;22:3.
- ²²¹ Stickel J.J., Powell, R.L. "Fluid mechanics and Rheology of Dense Suspensions", *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2005;37:129-49.
- ²²² King A.G "Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide" Chapter 4: Slip Preparation Procedures. William Andrew Publishing 2002, Pages 56–113.
- ²²³ Cutler I.B, "Active powders" in "Ceramic Processing Before Firing", Eds.G.Y. Onada and L.L. Hench, Wiley Interscience, 1987:21-29.
- ²²⁴ Lange F.F., Miller K.T. "Pressure filtration: Consolidation kinetics and mechanics", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987;66(10):1498-1504.
- ²²⁵ Kaiser A., Kraus J., Binniger R. "Shaping and Firing Technologies for Advanced Ceramics" SACMI TEAM.
- ²²⁶ P. Jahn, B. Mussler, M. Rabenstein, W. Rieb, C. Eckardt, J. Lehmann, W. Krenkel: Druckschlickerguss technischer Keramik. *cfi/Ber. DKG* 2005;82:307-311.
- ²²⁷ Bergström L. "Colloidal Processing of Ceramics" Chapter 9; pag.201-218. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Edited by Krister Holmberg.
- ²²⁸ Rao Y.S., Johnson R. "Pressure slip casting: a novel process for producing alumina bodies with superior green density" *Interceram.* 2013;62:218–221.

-
- ²²⁹ Salomoni A., Esposito L., Tucci A., Stamenkovic I. "Homogeneity of thick ceramic bodies obtained by pressure casting", World Ceramic Congress Florence ,Italy. June 1998.
- ²³⁰ Maleksaeedi S., Paydar M.H., Saadat S., Ahmadi H. "In situ vibration enhanced pressure slip casting of submicrometer alumina powders" Journal of the European Ceramic Society 2008;28:3059–3064.
- ²³¹ Papitha R., Suresh M.B, Rao Y.S, Saha B.P, Das D., Johnson R. "Pressure slip casting and cold isostatic pressing of aluminum titanate green ceramics: A comparative evaluation". Processing and Application of Ceramics 2013;7[4]:159–166.
- ²³² Hosten C., San O., "Role of clogging phenomena in erroneous implications of conventional data analysis for constant pressure filtration". Sep. Sci. Technol., 1999;34: 1759–1772.
- ²³³ Rao Y.S. "Pressure slip casting: a novel process for producing alumina bodies with superior green density, Interceram 2013;62:218-220.
- ²³⁴ Salomoni A., Moreno R., Rastelli E., Stamenkovic I., Esposito L. "Correlation between rheological behaviour of alumina slip and characteristics of pressure cast bodies", Key Eng. Mater. 1997;132-136:346–349.
- ²³⁵ Biesheuvel P. M., Verweij, H. "Influence of suspension concentration on cast formation time in pressure filtration". J. Eur. Ceram. Soc. 2000;20:835–842.
- ²³⁶ Hey A.W, Bresciani A., Correia L., Moreno R. "Industrial pressure casting of alumina ceramics" Key Eng.Mater. 1997;132-136:350–353.
- ²³⁷ Ring T. "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis" Chapter 14 "Green Body Drying" Pages 683-728 1st Edition, Elsevier, 1996.
- ²³⁸ Somiya S., Aldinger F, Spriggs R.M, Uchino K, Koumoto K, Kaneno M. "Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties"2003, Elsevier, Chapter 3 "Forming and drying", pages 131-183.
- ²³⁹ "Ullmann's Encyclopedia industrial chemistry" VCH;1992:Vol 20, Weinheim.
- ²⁴⁰ Dirk Walter "Nanomaterials: Novel Approaches" 1st Edition Wiley 2013: pagina 10-11.
- ²⁴¹ Ring T. A. "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis" Academic Press, San Diego, CA, 1996.
- ²⁴² Freim J., McKittrick J., Katz J., Sickafus K. "Microwave sintering of nanocrystalline γ - Al_2O_3 " Nanostructured Materials 1994;4:371-385.
- ²⁴³ Mizuno M., Obata S., Takayama S., Ito S., Kato N., Hirai T., Sato M. "Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating" Journal of the European Ceramic Society 2004;24:387-391.

-
- ²⁴⁴ Krell A., Blank P., Ma H., Hutzler T., van Bruggen M. P. B., Apetz R. "Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength". *Journal of the American Ceramic Society* 2003 86: 12–18.
- ²⁴⁵ Gonzalez E. J., G. White, L. Wei "Effects of microstructural evolution on the thermal conductivity of α - Al_2O_3 prepared from nano-size γ - Al_2O_3 powder" *Journal of Materials Research*, Volume 15, Issue 3 March 2000, pp. 744-750.
- ²⁴⁶ Mishra R. S., Leshner C. E., Mukherjee A. K. "High-Pressure sintering of nanocrystalline γ - Al_2O_3 " *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;79[11]:2989-2992.
- ²⁴⁷ Lioa S.C., Chen Y.J., Kear B.H., Mayo W.E. "High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina" *Nanostructured Materials* 1998;10(6):1063-1079.
- ²⁴⁸ Kuskonmaz N. "High Pressure Sintering of Nano-Size γ - Al_2O_3 , Sintering Applications", Dr. Burcu Ertug (Ed.), *InTech* 2013 DOI: 10.5772/53324. Available from: <http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/high-pressure-sintering-of-nano-size-Al2O3>.
- ²⁴⁹ Averbach R. S., Hofler H.J., Tao R. "Processing of nanograined materials". *Materials Science and Engineering A* 1993;166:169-177.
- ²⁵⁰ Burke J.E., Turnbull D. "Recrystallization and grain growth" *Progress in Metal Physics* 1952;3:220-244.
- ²⁵¹ Joong S., Kang L. "Sintering: densification, grain growth and microstructure" 2005, Burlington, MA, Elsevier:Butterworth-Heinemann. Pages:89-124.
- ²⁵² Evans A. G., Marshall D.B. "Fundamentals of Friction and Wear of Materials" D. A. Rigney ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio (U.S.A.) (1981), p.439.
- ²⁵³ Lawn B., Wilshaw R. "Indentation fracture: principles and applications" *Journal of Materials Science* June 1975;10:1049–1081.
- ²⁵⁴ Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society* (1981), 64, 533-538.
- ²⁵⁵ Shetty D., Rosenfield A., Duckworth W. "Analysis of indentation crack as a wedge-loaded half-penny crack" *Journal of American Ceramic Society* 1985;68:65-67.
- ²⁵⁶ Lange F. F. "Powder processing science and technology for increased reliability," *J. Am. Ceram. Soc.* 1989;72:3-15.
- ²⁵⁷ Ducker W. A., Xu Z., Clarke D. R.J., Israelachvili N. "Forces between alumina surfaces in salt solutions: Non-DLVO Forces and the implications for colloidal processing" *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77(2):437-43.
- ²⁵⁸ Liu D. M. "Rheology of aqueous suspensions containing highly concentrated nano-sized zirconia powders", *Journal of Materials Science Letters* 1998;17:1883-1885.

-
- ²⁵⁹ Chang J. C., Lange F.F., Pearson D. S. "Viscosity and yield stress of alumina slurries containing large concentrations of electrolyte," *Journal of the American Ceramic Society* 1994;77:19-26.
- ²⁶⁰ Gitzen W. H. "Alumina as a ceramic material." The American Ceramic Society, Westerville, OH, U.S.A., 1970.
- ²⁶¹ Sathyaseelan B., Baskaran I., Sivakumar K. "Phase Transition Behavior of Nanocrystalline Al₂O₃ Powders" *Soft Nanoscience Letters*, 2013;3:69-74.
- ²⁶² Lamouri S, Hamidouche M, Bouaouadja N, Belhouchet H, Garnier V, Fantozzi G, Trelkat JF "Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Available online 25 November 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.10.001>.
- ²⁶³ Xie Y, Kocaefe D, Kocaefe Y, Cheng J, Liu W. "The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles". *Nanoscale Research Letters*. 2016;11:259.
- ²⁶⁴ Yang Q. "Synthesis of γ -Al₂O₃ nanowires through a boehmite precursor route" *Bull. Mater. Sci.* 2011;34:239–244.
- ²⁶⁵ Stumpf H.C., Russell A.S., Newsome J.W., Tucker C.M. "Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid" *Ind. Eng.Chem* 1950;42: 1398-1403.
- ²⁶⁶ Souza Santos P, H. Souza Santos, S.P. "Toledo Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies" *Materials Research* 2000; 3:104-114.
- ²⁶⁷ Mackenzie R.C. "The oxides of iron, aluminium and manganese", In: MACKENZIE, R.C. (ed.), *The Differential Thermal Investigation of Clays*, Mineralogical Society, Londres, 1957. p 811.
- ²⁶⁸ Vieira Coelho A.C., Rocha G.A., Souza Santos P. , Souza Santos H., Kiyohara P.K. "Specific Surface Area And Structures Of Aluminas From Fibrillar Pseudoboehmite" *Revista Matéria* 2008;:13:329 – 341.
- ²⁶⁹ MACKENZIE, R.C., "The oxides of iron, aluminium and manganese", In: MACKENZIE, R.C. (ed.), *The Differential Thermal Investigation of Clays*, Mineralogical Society, Londres, 1957. p 317.
- ²⁷⁰ Krokidis X, Raybaud P., Gobichon A-E, Rebours B., Euzen P., Toulhoat H." Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina" *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, No. 22, 2001.
- ²⁷¹ Wolverton C., Hass K. C. "Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas" *Phys. Rev. B* 2000; 63:024102 .
- ²⁷² QI YANG, "Synthesis of γ -Al₂O₃ nanowires through a boehmite precursor route" *Bull. Mater. Sci.* 2011;34:239–244.

-
- ²⁷³ Bonelli B., Palmero P., Lomello F., Armandi M., Lombardi M. "Study of the effect of prolonged magnetic stirring on the physico-chemical surface properties of nanometric transition alumina" *Journal of Materials Science* 2010; 45:6115-6125.
- ²⁷⁴ Alphonse P., Courty M. "Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite" *Thermochimica Acta* 2005;425:75-89.
- ²⁷⁵ Yu JW, Liao QL. "Effect of plate-like alumina seed on the fracture toughness of alumina ceramics". *J Funct Mater.*2011;42(10):1833–1835.
- ²⁷⁶ Handwerker C. A., Moris P. A., Coble R. L. J. "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 " *Am. Ceram. Soc.*1989;72:130-136.
- ²⁷⁷ Louet N., Gonon M., Fantozzi G. "Influence of the amount of Na_2O and SiO_2 on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder" *Ceramics International* 2005;31:981-987.
- ²⁷⁸ Bae S. I., Baik S. "Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina". *Journal of the American Ceramic Society* 1993; 76: 1065–1067.
- ²⁷⁹ Compson C, Rosenberg N, Spreij M. "The Effect of SiO_2 and Na_2O Content on the Sintering Behavior of Calcined Specialty Aluminas for the Ceramics Industry". *Process Engineering* 2013;3: E17-E22.
- ²⁸⁰ Handwerker C. A., Morris P. A., Coble R. L. "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 ". *Journal of the American Ceramic Society* 1989;72:130–136.
- ²⁸¹ Zoran S., Marković S., Uskoković D. "Determination of particle size distributions by laser diffraction" *Technics -New Materials* 2012;21:11-20.
- ²⁸² Desroches M. J., Castillo I. A., Munz, R. J. "Determination of Particle Size Distribution by Laser Diffraction of Doped- CeO_2 Powder Suspensions: Effect of Suspension Stability and Sonication" *Part. Syst. Charact.* 2005;22:310–319.
- ²⁸³ Palmero P., Naglieri V., Azar M., Garnier V., Lombardi M., Joly-Pottuz L., Chevalier J., Montanaro L. "Nanopowder Engineering: From Synthesis To Sintering. The Case Of Alumina-Based Materials" *Verres Céramiques & Composites* 2011;1:62-75.
- ²⁸⁴ Lee H.M., Huang C.Y., Wang C.J. "Forming and sintering behaviors of commercial α - Al_2O_3 powders with different particle size distribution and agglomeration" *Journal of materials processing technology* 2009; 209:714–722.
- ²⁸⁵ Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R. "Introduction to Ceramics" 2nd ed, 1976, New York: Wiley.
- ²⁸⁶ Bjørk R., Tikare V., Frandsen H. L., Pryds N. "The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering". *American Ceramic Society Journal* 2013;96(1): 103-110.

-
- ²⁸⁷ Ting J.-M., Lin R.Y. "Effect of particle size distribution on sintering. Part II: Sintering of alumina" *Journal Of Materials Science* 1995;30:2382-2389.
- ²⁸⁸ Hampton J. H. D., Savage S. B., Drew R. A.L. "Experimental Analysis And Modeling Of Slip Casting". *Journal Of The American Ceramic Society* 1988;71:1040-1045.
- ²⁸⁹ Dickerson J.H., Boccaccini A.R "Electrophoretic Deposition of Nanomaterials", Springer 2012, Chapter 2;79-82. ISBN: 978-14419-9690-9.
- ²⁹⁰ Santhiya D., Nandini G., Subramanian S., Natarajan K., Malghan S. "Effect of polymer molecular weight on the absorption of polyacrylic acid at the alumina-water interface" *Colloid & Surface* 1998;A 133:157-163.
- ²⁹¹ D. Santhiya, G. Nandini, S. Subramanian, K. Natarajan, S. Malghan, Effect of polymer molecular weight on the absorption of polyacrylic acid at the aluminawater interface, *Colloid & Surface A* 133 (1998) 157-163.
- ²⁹² Chen H.Y.T., Wei W.C.J., Hsu K.C., Chen C.S. "Adsorption of PAA on the alpha-Al₂O₃ surface" *J. Am. Ceram.* 2007;90:1709-16.
- ²⁹³ Pan Z., Campbell A., Somasundaran P. "Polyacrylic acid adsorption and conformation in concentrated alumina suspensions" *Colloid & Surface* 2001;A 191:71-78.
- ²⁹⁴ Bhosale P.S, Berg J.C. "Poly(acrylic acid) as a rheology modifier for dense alumina dispersions in high ionic strength environments". *Colloids Surf A* 2010;362:71–6.
- ²⁹⁵ Luther E. E., Yanez J. A., Franks G. V., Lange F. F., Pearson D. S. "Effect of Ammonium Citrate on the Rheology and Particle Packing of Alumina Slurries" *J. Am.Ceram.Soc.* 1995;78[6]:1495–500..
- ²⁹⁶ Kanno J.Y., Xie Z. P. "New Gel-Casting Process for Alumina Ceramics Based on Gelation of Alginate" *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002;22:1911–6.
- ²⁹⁷ Wei Z., De-an Y., Jian-jing S., Zi Y., Chong L.,Ming-xia X.,Ting-xian X."Influence of TAC on Dispersion of Aqueous Nano Alumina Suspension" *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.* 2004;19:4-6.
- ²⁹⁸ Cinar S., Akinc M. "Ascorbic acid as a dispersant for concentrated alumina nanopowder suspensions" *Journal of the European Ceramic Society* 2014;34(8):1997–2004.
- ²⁹⁹ Scheda tecnica DolapixCE64, 2016, Zschimmer & Schwarz
- ³⁰⁰ Shaghayegh Ghanizadeh. "Synthesis and processing of nanostructured alumina ceramics" PhD Thesis-Loughborough University, 2013.
<https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/handle/2134/13504>.
- ³⁰¹ Sarraf H., Havrda J.. "Rheological Behavior Of Concentrated Alumina Suspension: Effect Of Electrosteric Stabilization" *Ceramics -Silikáty* 2007; 51(3):147-152.
- ³⁰² Bowen P., Carry C., Luxembourg D., Hofmann H. "Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas". *Powder Technology* 2005; 157:100-107.

-
- ³⁰³ Kim J.C., Schilling C.H, Tomasik P., Ho Auh K. "Plasticizing dense alumina slurries with mono- and di-saccharides" *Materials Letters* 2000;42:221–224.
- ³⁰⁴ Li C, Akinc M. "Role of bound water on the viscosity of nanometric alumina suspensions". *J Am Ceram Soc* 2005;88:1448–54.39.
- ³⁰⁵ Li C, Akinc M, Wiench J, Pruski M, Schilling CH. "Relationship between water mobility and viscosity of nanometric alumina suspensions". *J Am Ceram Soc* 2005;88:2762–8.
- ³⁰⁶ Li C. "Rheological properties of aqueous nanometric alumina suspensions" PhD Thesis -Iowa State University, 2004.
- ³⁰⁷ Szafran M., Falkowski P, Mizerski T. "Effect of chemical structure of saccharides on the rheological properties of nanometric alumina powders" *Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden* 2007:1518-1523.
- ³⁰⁸ King A.G. "Ceramic Technology and Processing" 1st Edition 2001;84-86.
- ³⁰⁹ Ring T. A. "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis" Academic Press, San Diego, CA, 1996.
- ³¹⁰ Coble R. L. "Sintering Crystalline Solids. 2. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts" *Journal of Applied Physics* 1961;32:793–799.
- ³¹¹ Reed J. S. "Principles of Ceramics Processing" 1995, 2nd edition Wiley, New York
- ³¹² Lamas A.G., Almeida M., Diz H.M.M. "Slip-casting of alumina bodies with differential porosities", *Journal of the American Ceramic Society* 2002;85: 3126-3132.
- ³¹³ Natori T., Shimaguchi T., Yamada T. "Method of forming cast article by slip casting", United states patent 1989: 4,883,621.
- ³¹⁴ Park J.G, Lim D., Kim I.T "Effects of Dissolved Ca from Plaster Mold During Slip Casting on the Microstructure and Fracture Toughness of Sintered Alumina" *Journal of the Korean Ceramic Society* 1991;28(12):1019-1025.
- ³¹⁵ Nguyen VS, Rouxel D, Hadji R, Vincent B, Fort Y. "Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions". *Ultrason Sonochem.* 2011;18(1):382-8.
- ³¹⁶ Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J., "Citric Acid—A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions" *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;1857-1867.
- ³¹⁷ Setz L. F. G., Koshimizu L., de Mello-Castanho S. R. H., Morelli M. R. "Rheological Analysis of Ceramics Suspensions with High Solids Loading" *Materials Science Forum* 2012;727-728:646-651.
- ³¹⁸ Reed J.S. "Principles of Ceramics Processing" John Wiley & Sons, Inc., New York 1995.
- ³¹⁹ Richerson D.W. "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design" Marcel Dekker 1992.

-
- ³²⁰ Funk Jr. J.E. "Understanding Ceramic Slips" Ceramic Industry 2006;Part 1.September 1.
- ³²¹ Cordoba G., Moreno R., Salomoni A., Stamenkovic I."The rheology of alumina based slip used for pressureless and pressure casting" Ceramic processing Science and technology-The American Ceramic Society- Ceramic Transactions 1995;Vol 51:421-425.
- ³²² Hampton J. H., D. Savage, S. B. Drew "Experimental Analysis of Fine-Particle Migration during Ceramic Filtration Processes". Journal of the American Ceramic Society 1992;75:2726–2732.
- ³²³ Asthana R., Kumar A., Dahotre Narendra B. "Materials Processing and Manufacturing Science" Chapter 3 - Powder Metallurgy and Ceramic Forming, Academic Press, Burlington, 2006, Pages 207-245. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-075067716-5/50005-4>.
- ³²⁴ Bowen P., Carry C., Luxembourg D., Hofmann H. "Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas". Powder Technology 2005; 157:100-107.
- ³²⁵ Ghanizadeh S. "Synthesis and processing of nanostructured alumina ceramics" Ph.D Thesis, Loughborough University(U.K), 2013.
- ³²⁶ Lange F. F., Davis B. I., Aksay I. A. "Processing-Related Fracture Origins: III, Differential Sintering of ZrO₂ Agglomerates in Al₂O₃/ZrO₂ Composite" J. Am. Ceram. Soc.1983;66:407-408.
- ³²⁷ Standard ISO 540:2008 "Hard coal and coke - Determination of ash fusibility".
- ³²⁸ Haines P.J. "Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems"Springer 2012;Chapter 5:165.
- ³²⁹ Carniglia S.C., Barna G.L. "Handbook of Industrial Refractories Technology", Noyes Publications, 1992, United Sates of America.
- ³³⁰ Azar M., Palmero P., Lombardi M., Garnier V., Montanaro L., Fantozzi G., Chevalier J. "Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina" Journal of the European Ceramic Society 2008; 28:1121–1128.
- ³³¹ Karagedov G.R., Myz' A.L., Lyakhov N.Z. "Synthesis and sintering of pure nanocrystalline α -Al₂O₃ powder" Inorg. Mater. Appl. Res. 2012;3:28.
- ³³² Bowen P., Carry C., Luxembourg D., Hofmann H. "Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas" Powder Technology 2005;157: 100-107.
- ³³³ Palmero,P., Lombardi M., Montanaro L., Azar M., Chevalier J., Garnier V., Fantozzi G. "Effect of Heating Rate on Phase and Microstructural Evolution During Pressureless Sintering of a Nanostructured Transition Alumina". International Journal of Applied Ceramic Technology 2009;6:420–430.
- ³³⁴ Kuskonmaz N., Can N., Can A., Sigalas L., "Sintering behaviour of nano-crystalline γ -Al₂O₃ powder without additives at 2–7 GPa", Ceramics International 2011;37:-44.

-
- ³³⁵ Nordahl C.S, Messing G.L "Sintering of α -Al₂O₃-Seeded Nanocrystalline γ -Al₂O₃ Powders" Journal of The European Ceramic Society 2002;22:415–422.
- ³³⁶ Kumagai M., Messing G. L. "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol–Gel by α -Alumina Seeding" J. Am. Ceram. Soc. 1985; 68[9]:500-505.
- ³³⁷ Bossert J., Fidancevska E. "Effect of Mechanical Activation on the Sintering of Transition Nanoscaled Alumina" Science of Sintering 2007;39:117-125.
- ³³⁸ Gonzalez E.J , Hockey B., Piermarini G.J. "High Pressure Compaction and Sintering of Nano-Size γ - Al₂O₃ Powder" Materials and Manufacturing Processes 1996;11(6):951-967.
- ³³⁹ Kuskonmaz N. "High Pressure Sintering of Nano-Size γ -Al₂O₃, Sintering Applications" Dr. Burcu Ertug (Ed.), 2013, InTech, DOI: 10.5772/53324. Available from: [http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/high-pressure-sintering-of-nano-size-Al₂O₃](http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/high-pressure-sintering-of-nano-size-Al2O3).
- ³⁴⁰ Bodišová K., Galusek D., Švančárek P., Pouchlý V., Maca K. "Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering" Ceramics International 2015;41:11975-11983.
- ³⁴¹ Chinelatto A. S., Manosso M. K., Pallone E. M. J. A., Chinelatto A. L. "Effect of the Two-Steps Sintering in the Microstructure of Ultrafine Alumina" Materials Science Forum Vols.2008;591-593:611-615.
- ³⁴² Khalil A. "Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials" In book: Ceramic Materials InTech- Progress in Modern Ceramics 2012;67-69.
- ³⁴³ R. M. Cursetji, S. A. Borkar, R. M. Anklekar, C. H. Page, and A. K. Chatterjee "Influence of Powder Characteristics on Sinterability and Wear Resistance of Alumina Ceramics" Transactions Of The Indian Ceramic Society Vol. 54 , Iss. 4,1995.
- ³⁴⁴ Mayo, M.J., Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. International Materials Reviews, 1996. 41(3): p. 85-115.
- ³⁴⁵ I.-Wei Chen & X.-H. Wang "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth" Nature 2000;404:168-171.
- ³⁴⁶ Z. Zak Fang, Hongtao Wang, Xu Wang, and Vineet Kumar "Grain Growth During Sintering Of Nanosized Particles" From Advances in Sintering Science and Technology Edited by Rajendra K. Bordia and Eugene A. Olevsky. The American Ceramic Society 2010. Page 389-398.
- ³⁴⁷ J. Kanters, U. Eisele, J. Ro "Effect of Initial Grain Size on Sintering Trajectories," Acta Mater. 2000, 48, 1239-46.
- ³⁴⁸ M. Micháľková, K. Ghillányová, D. Galusek "Standard And Two-Stage Sintering Of A Submicrometer Alumina Powder: The Influence On The Sintering Trajectory" From Advances in Sintering Science and Technology Edited by Rajendra K. Bordia and Eugene A. Olevsky. 2010 The American Ceramic Society. Page.421-427.

-
- ³⁴⁹ Wang, X.-H., Chen, P.-L. and Chen, I.-W. (2006), Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y2O3. *Journal of the American Ceramic Society*, 89: 431–437.
- ³⁵⁰ J. Li and Y. Ye, "Densification and Grain Growth of Al₂O₃ Nanoceramics During Pressureless Sintering" *J. Am. Ceram. Soc* 2006;89 [1]: 139-43.
- ³⁵¹ Niihara K., Morena R. and Hasselman D. P. H. (1982). Evaluation of KIC of Brittle Solids by The Indentation Method with Low Crack-To-Indentation Ratios, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 1, (1982), 1, pp. 13-16.
- ³⁵² Raigrodski A. J. "Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: A review of the literature" *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2004;92:557-562.
- ³⁵³ Ban S. "Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations" *Japanese Dental Science Review* 2008;44: 3-21.
- ³⁵⁴ Anusavice K, Shen C., Rawls H.R "Phillips' Science of Dental Materials" 12th Edition, Saunders, 2012:454-55.
- ³⁵⁵ Gallas M. R., Piermarini G.J. "Bulk Modulus and Young's Modulus of Nanocrystalline γ -Alumina". *Journal of the American Ceramic Society* 1994;77:2917–2920.
- ³⁵⁶ A. Muchtar, L.C. Lim." Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina" *Acta Materialia* 1998;46:1683-1690.
- ³⁵⁷ Øilo M, Gjerdet NR. "Fractographic analyses of all-ceramic crowns: a study of 27 clinically fractured crowns." *Dent Mater.* 2013 Jun;29(6):e78-84.
- ³⁵⁸ Ritter J. E., Greenlee D. C., Palmar R. A., Hench L. L. "Use of fracture mechanics theory in lifetime predictions for alumina and bioglass-coated alumina" *J. Biomed. Mater. Res.* 1979;13:251–263.
- ³⁵⁹ Hench L. L., Ethridge E. C. "Biomaterials An Interfacial Approach, in Biophysics and Bioengineering" 1982;Vol. 4, Academic Press, Inc., New York.
- ³⁶⁰ Wiederhorn S. M. "Fracture of Ceramics" *National Bureau of Standards Special Publication* 1969;303:217–241.
- ³⁶¹ Evans A. G. "A method for evaluating the time-dependent failure characteristics of brittle materials – and its application to polycrystalline alumina" *J. Mater. Sci.* 1992;7:1137–1146.
- ³⁶² Krell A., Pippel E., Woltersdorf J., Burger W. "Subcritical crack growth in Al₂O₃ with submicron grain size" *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003;23:81–89.
- ³⁶³ Krell A. "Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina" *Mater. Sci. Eng. A*, 1996;209:156–163.
- ³⁶⁴ Krell A., Blank P. "The influence of shaping method on the grain size dependence of strength in dense submicrometre alumina" *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996;16:1189-1200.